
LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
C31 .G67 v.1
STOR
Lehrbuch der anorganischen Chemie fur U
24503309076





Rethers.
Berlin



Theodor Ret[illegible]
Theo. Retlers.
stud. in
Berlin

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

GORUP-BESANEZ'

LEHRBUCH

DER

CHEMIE

FÜR DEN UNTERRICHT

AUF

UNIVERSITÄTEN, TECHNISCHEN LEHRANSTALTEN
UND FÜR DAS SELBSTSTUDIUM.

IN DREI BÄNDEN.

ERSTER BAND.

ANORGANISCHE CHEMIE.

SIEBENTE
VOLLSTÄNDIG NEU BEARBEITETE AUFLAGE

VON

ALBRECHT RAU.

MIT ZAHLREICHEN EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN UND EINER
FARBIGEN SPECTRALTAFEL.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1885.

GORUP-BESANEZ'

LEHRBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

FÜR DEN UNTERRICHT

AUF

UNIVERSITÄTEN, TECHNISCHEN LEHRANSTALTEN

UND FÜR DAS SELBSTSTUDIUM

MIT

EINSCHLUSS DER EXPERIMENTELLEN TECHNIK

BEARBEITET

VON

ALBRECHT RAU.

SIEBENTE

VOLLSTÄNDIG NEU BEARBEITETE AUFLAGE.

MIT ZAHLREICHEN EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN UND EINER FARBIGEN SPECTRALTAFEL.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1885.

VORWORT ZUR SECHSTEN AUFLAGE.

Bei der Bearbeitung dieser Auflage befand ich mich dem bereits in alle chemischen und naturwissenschaftlichen Kreise gedrungenen vollständigen Umschwunge der theoretisch-chemischen Anschauungen: dem Siege der atomistisch-molekularen Theorie mit ihren Consequenzen als einer vollendeten Thatsache gegenüber. Es bedarf nur eines Blickes in die neueren, selbst die für Mittelschulen bestimmten Lehrbücher der Chemie, oder in die Lehrprogramme solcher Schulen, um zu ersehen, dass die heranwachsende Generation mit der Milch der modernen Theorien ganz allgemein schon gesäugt wird. Auch werden ältere Universitätslehrer ebenso wie ich selbst die Erfahrung machen, dass die neueren Atomgewichte und Formeln den jungen, von technischen Schulen oder aus der pharmaceutischen Praxis kommenden Studenten meist schon geläufiger sind, wie die älteren Verbindungsgewichte, welche sie zum grossen Theil gar nicht mehr kennen. Ist ja doch die neuere Formulirung selbst in die meisten Anleitungen zur chemischen Analyse übergegangen! Bei dieser Sachlage blieb mir keine Wahl. Es musste ihr Rechnung und zwar volle Rechnung getragen werden. Ich habe daher mein Buch einer vollständigen Umarbeitung im Sinne der neueren theoretischen Entwickelung unserer Wissenschaft unterzogen. Die älteren Verbindungsgewichte und Formeln wurden ganz beseitigt, und den empirischen atomistisch-molecularen Formeln der Verbindungen, ähnlich wie in meinem Lehrbuche der organischen Chemie, die sogenannten Structurformeln zur Seite gestellt. Die neueren Theorien einschliesslich jener der Atomverkettung wurden endlich bereits in der Einleitung im Zusammenhange entwickelt. Aus den von mir adoptirten Structurformeln, deren Werth ich im Uebrigen hoch anzuschlagen weit entfernt bin, wird aber der sachkundige Leser ersehen, dass ich zu Jenen gehöre, welche die invariable Werthigkeit der Elemente als

einen bereits überwundenen Standpunkt betrachten. Ist man aber dieser Ueberzeugung die, wenn ich mich nicht sehr täusche, mehr und mehr an Boden gewinnt, so wird man mir auch darin beipflichten, dass dann die Werthigkeit als Eintheilungsprincip nicht mehr consequent durchzuführen ist. Ueberhaupt haben die bisherigen Versuche, dieses Princip in den Lehrbüchern zur Eintheilung der Elemente zu benutzen, zur Nachfolge wenig Einladendes. Versenkt man sich etwas in die Geschichte unserer Wissenschaft, so wird man nicht umhin können zu gestehen, dass auch die besten Eintheilungsprincipien immer noch schlecht und unbefriedigend genug sind. Wenn man in diesen Ueberzeugungen mit mir übereinstimmt, so wird man mir hoffentlich auch die kleine Ketzerei zu Gute halten, deren ich mich der strengen chemischen Orthodoxie gegenüber dadurch schuldig mache, dass ich, so wie in den bisherigen Auflagen, auch in dieser den Sauerstoff an die Spitze der nichtmetallischen Elemente stelle, und nicht, wie es in den meisten modernen Lehrbüchern geschieht, das sogenannte Normalelement: den Wasserstoff. Mit dem Wasserstoff zu beginnen und daran die Salzbildner anzureihen, hätte eine vollständige Neubearbeitung des Textes nöthig gemacht und einen Aufwand von Mühe beansprucht, den ich zu bestreiten gleichwohl nicht gezögert hätte, würde ich die Ueberzeugung haben gewinnen können, dass diese Mühe zu dem dadurch zu Erreichenden in richtigem Verhältnisse stehe. Ganz abgesehen davon bin ich aber auch Heute noch derselben Ueberzeugung, die ich vor neun Jahren in meinem Vorworte zur dritten Auflage dieses Buches aussprach, der Ueberzeugung nämlich, dass der Sauerstoff und der Verbrennungsprocess den natürlichsten Ausgangspunkt für die elementare Darstellung der Affinitätswirkungen bilden. Wo übrigens gleiche Werthigkeit auch sonst Verwandtes umschliesst, wie dies bei vielen Metallen und auch bei einigen Metalloiden der Fall ist, habe ich nicht unterlassen, davon Gebrauch zu machen.

Auf die Einfügung neu ermittelter Thatsachen an passendem Orte habe ich auch in dieser Auflage, soweit es mit dem Plane und der Anlage des Buches vereinbar schien, Bedacht genommen, im Ausdrucke der Feile nicht geschont, endlich auch die experimentelle Technik durch mehrere neue Vorlesungsexperimente vermehrt.

Erlangen, im Februar 1876.

v. Gorup-Besanez.

VORWORT ZUR SIEBENTEN AUFLAGE.

Die allseitige Anerkennung, welche das Lehrbuch der anorganischen Chemie von v. Gorup-Besanez in seinen bisher erschienenen sechs Auflagen fand, hat mich dazu bestimmt, bei der Bearbeitung der vorliegenden siebenten Auflage, mit der die Herren Verleger mich betrauten, den Charakter des Werkes möglichst zu erhalten. Auch in dieser neuen Auflage soll es also ein Elementarlehrbuch sein, welches geeignet ist, Alle, welche chemischer Kenntnisse bedürfen, in die Wissenschaft einzuführen. Meine Aufgabe war es in erster Linie, das Buch unter Berücksichtigung der Fortschritte der Chemie in den letzten Jahren auf den augenblicklichen Stand der Wissenschaft zu bringen.

Dabei habe ich im Sinne des früheren Bearbeiters des Lehrbuches die ausserordentlich nützliche stete Hinweisung auf die Anwendung der Chemie im praktischen Leben nicht allein beibehalten, sondern habe dieselbe, namentlich unter besonderer Rücksicht auf die Mediciner und Pharmaceuten, welche ein so grosses Contingent der Chemie Hörenden bilden, durch Einschaltung neuer physiologischer und biologischer Mittheilungen nach Thunlichkeit ergänzt. Vorzügliche Dienste hat mir dabei das bekannte treffliche Werk „Grundzüge der Arzneimittellehre“ von Prof. Dr. C. Binz geleistet. Vollständigkeit wurde übrigens bezüglich dieser Mittheilungen nicht angestrebt. Um die Uebersicht zu erleichtern, wurden die heute üblichen Bezeichnungsweisen der betreffenden Präparate mit ihren gebräuchlichsten Synonymen in dem alphabetischen Sachregister mit fetter Schrift gedruckt, so dass der Studirende der Medicin und Pharmacie sich leicht darüber orientiren kann, welche Stoffe er zunächst bei seinem Studium in das Auge zu fassen hat.

Wenn ich auch die in den früheren Auflagen durchgeführte Anordnung des Stoffes im Wesentlichen unverändert gelassen habe, so glaubte ich doch in Bezug auf die Einfügung der chemischen Theorien bei der Bearbeitung der neuen Auflage von der früheren etwas abweichen zu sollen. Ich habe nicht, wie v. Gorup-Besanez das that, die Theorien von vorn herein in der Einleitung zusammenhängend gegeben, sondern habe dieselben in dem Werke vertheilt, habe sie immer erst dann erwähnt, wenn ich glaubte, das Verständniss für die betreffenden Lehren voraussetzen zu dürfen. Ich halte es für zweckmässiger, die Theorien aus den vorher mitgetheilten Thatsachen logisch zu entwickeln, als sie dogmatisch aprioristisch zu construiren. Indem ich das über die chemischen Theorien Gesagte auf realistischer Grundlage aufbaue, hoffe ich, dasselbe dem Studirenden nicht allein leichter verständlich vorzuführen, sondern ihn auch zu selbständigem Denken über chemische Fragen, zu eigener Prüfung und Forschung anzuregen.

Ueber den Standpunkt, den ich der sogenannten chemischen Structur-Theorie gegenüber einnehme, habe ich mich wohl genügend in dem im gleichen Verlage erschienenen Werke „Die Theorien der modernen Chemie“ ausgesprochen, um hier nicht ausdrücklich sagen zu müssen, dass ich kein Anhänger dieser Anschauung bin. Schon v. Gorup-Besanez hat in die sechste Auflage die chemische Structur-Theorie nur sehr modificirt aufgenommen, hat er doch die invariable Werthigkeit der Elementaratome nicht mehr als zutreffend anerkannt. Es lag mir natürlich nicht nur fern, diese heute als überwunden anzusehende Lehre in das Buch wieder einzuführen, ich habe mich vielmehr für verpflichtet gehalten, alle structurchemischen Theorien, soweit sie in den früheren Auflagen Gegenstand der lehrhaften Darstellung waren, in Wegfall zu bringen.

München, im September 1885.

Albrecht Rau.

INHALTSVERZEICHNISS.

Erster Theil.

Metalloide.

I. Die Maasselemente.

II. Die halogenen Elemente.

III. Elemente der Schwefelgruppe.

IV. Elemente der Stickstoffgruppe.

III. Elemente der Schwefelgruppe.

IV. Elemente der Stickstoffgruppe.

VI. Kohlenstoff und Silicium.

Zweiter Theil.

Metalle.

Beschreibung der einzelnen Metalle und ihrer Verbindungen.

I. Metalle der Alkalien.

II. Metalle der alkalischen Erden.

III. Metalle der Magnesiumgruppe.

VII. Metalle der Chromgruppe.

VIII. Metalle der Vanadgruppe.

IX. Metalle der Zinngruppe.

X. Metalle der Bleigruppe.

XI. Metalle der Kupfergruppe.

EINLEITUNG.

Eintheilung der Naturwissenschaften.

Die Naturwissenschaften werden in Naturgeschichte und Naturlehre (Physik im weiteren Sinne) unterschieden. In der Naturgeschichte werden die Naturkörper als gegeben betrachtet; ihre äusseren und inneren Formen werden untersucht, die Kennzeichen werden hervorgehoben und auf Grund dieser werden die Naturkörper angeordnet. Diejenigen, welche die grösste Summe von Merkmalen gemeinsam haben, werden zu Arten vereinigt. Aus den ähnlichen Arten werden Gattungen, aus diesen Familien und so fortschreitend Ordnungen, Classen und schliesslich Typen gebildet. Eine solche Anordnung nennt man ein System. Die Bildung eines solchen Systems setzt somit die Auffindung gleichartiger Merkmale und Fixirung derselben mittelst Worte voraus. Da man das letztere als Beschreiben bezeichnet, so macht die Beschreibung den wesentlichen Charakter der Naturgeschichte aus. Die Merkmale sind unmittelbar sinnlich wahrnehmbar und werden innerhalb gewisser Grenzen als bleibend, d. i. als räumlich-zeitlich beharrend, angesehen.

In der Naturlehre dagegen sucht man 1. nach den Bedingungen, unter welchen ein gegebenes Ding das bleibt, was es ist; 2. nach denjenigen, unter welchen es ein anderes wird, d. h. sich verändert. Die Angabe sämmtlicher Bedingungen, unter welchen ein Ding beharrt und unter welchen es sich verändert, enthält die Erklärung oder Deduction des betreffenden Zustandes. Man kann deshalb die Naturwissenschaften auch in descriptive und deductive oder in beschreibende und erklärende eintheilen. Nun soll aber durch die Worte decriptiv und deductiv selbstverständlich keine absolute Verschiedenheit ausgedrückt, es soll nur der Hauptcharakter der beiden Disciplinen angedeutet werden. Denn in Wirklichkeit giebt es heute weder eine rein descriptive noch eine rein deductive Forschung. So kann man Mineralogie nicht lehren, wenn man nicht sagt, woraus die Mineralien bestehen; man kann dies aber nicht angeben, ohne auf Processe Bezug zu nehmen, unter welchen die betreffenden Mineralien selbst nicht bestehen können.

Ebenso kann ein sogenanntes natürliches Pflanzensystem weder begriffen noch dargestellt werden, wenn man von der räumlich-zeitlichen Aufeinanderfolge der Pflanzenorgane, von ihrer Entwickelung aus einander also, ganz und gar absehen wollte. Aehnlich verhält es sich bei der Zoologie. Auf der anderen Seite enthält jede deductive Disciplin eine bestimmte, mitunter sehr ansehnliche Summe von descriptiven Elementen. Denn da es sich hier nur darum handelt, einen vorliegenden (seienden) Zustand mit einem gewesenen oder einem zukünftigen zu verknüpfen, so müssen doch diese Zustände zuerst sinnlich-anschaulich gemacht und so gewusst werden; dies ist aber nur möglich, indem man sie beschreibt.

Begriff Ursache. a) realistische Auffassung.

Die Summe aller derjenigen Bedingungen, unter welchen ein Ding das bleibt, was es ist, also beharrt, und unter welchen es ein anderes wird, also sich verändert, bezeichnet man als Ursache. Der Begriff Ursache gehört zu denjenigen Begriffen, bezüglich deren gegenwärtig noch grosse Missverständnisse herrschen. Selbst diejenigen idealistischen Philosophen, welche den trügerischen Schein der bloss dialektisch verfahrenden Methode so weit eingesehen haben, um anzuerkennen, dass durch die Erfahrung allein objectiv begründbare und somit zuverlässige, allgemein verbindliche Wahrheiten erbracht werden, können doch nicht umhin, betreffs der Ursache eine Ausnahme zu statuiren. Sie behaupten, dass dieser Begriff ein metaphysischer oder apriorischer sei, d. h. zu den ursprünglichen, von der Erfahrung völlig losgelösten, ja diese erst erzeugenden Functionen unseres Intellectes gehöre. Der Begriff ist somit sehr wichtig und es wird unsere Aufgabe sein zu zeigen, dass derselbe durchaus auf dem Wege der Erfahrung entstanden ist, dass ihm nichts anhaftet, was jenseits dieser zu suchen sei.

Wenn man auf einen Bogen Papier Eisenfeile streut und unter denselben einen Magnetstab bringt, so gerathen die Eisentheilchen in eine Art Unruhe, ordnen sich in eigenthümlicher Weise an, sträuben sich empor u. s. w. Dieser Zustand dauert so lange, als der Magnet in der Lage verharrt, in welcher er die Erscheinung bewirkte. Man sagt deshalb gewöhnlich, der Magnetstab ist die Ursache, dass die Eisentheilchen besondere Lagen annahmen, d. h. sich veränderten. Von diesem und Aehnlichem ausgehend, definirte man die Ursache ganz allgemein als das, was die Veränderung bewirkt, indem sie die unerlässliche Bedingung zum Eintritt derselben bildet; und rückwärts sagte man, dass jede Veränderung auf eine Ursache hindeute. Bei näherem Zusehen ergiebt sich aber, dass diese Definitionen nicht ganz richtig sind, weil sie eine willkürliche Bestimmung enthalten, welche als die allein wesentliche festgehalten wird. Sehen wir die Eisenfeile als gegeben an und wollen wir zeigen, dass dieselbe bei Annäherung eines Magnetes in Bewegung geräth, so haben wir allerdings ein Recht zu sagen, dass jener die Ursache der Bewegung sei. Nun verändern wir die Situation: wir nehmen den Magnetstab und die Eisenfeile als gegeben an und legen sie auf entfernten Stellen des Tisches nieder. Nun zeigt sich keine Veränderung, weil beide

Stoffe so weit von einander entfernt sind, dass dieselbe nicht eintreten kann. Wir nähern dieselben einander entsprechend und nun sehen wir wiederum den anderen Zustand eintreten. Da Eisenfeile und Magnet vorher gegeben waren, eine Aenderung aber nicht eintrat und dieselbe erst bei der Annäherung erfolgte, so ist diese nunmehr als die Ursache zu bezeichnen. Wir mögen Beispiele von Veränderungen betrachten, so viel wir wollen, immer muss eine Reihe sinnlich aufweisbarer Bedingungen gegeben sein, damit eine Veränderung eintreten kann; bei weniger als drei Bedingungen tritt eine solche nicht ein. Welche aber von diesen Bedingungen als Ursache anzusehen ist, das kommt ganz darauf an, von welcher Seite man die Erklärung versucht und ist insofern willkürlich. Mindestens zwei Bedingungen setzen wir als gegeben voraus und die dritte erscheint dann als Ursache.

Aus dieser Darlegung ergiebt sich, dass das, was man als Ursache bezeichnet, in Wirklichkeit ein solcher Complex von sinnlich aufweisbaren Zuständen realer Dinge ist, auf welchen stets ein anderer Zustand derselben Dinge folgt. Also nicht eine Bedingung, sondern eine Reihe von Bedingungen muss gegeben sein, damit eine Veränderung eintrete. Damit wäre das Verhältniss von Ursache und Wirkung der dialektischen Begriffsspielerei entrückt und auf seine anschaulich gegebenen Momente reducirt. Insbesondere dürfte klar sein, dass nicht ein Ding allein als Ursache eintreten oder gar, dass nicht ein Ding aus sich und durch sich seine eigene Veränderung bewirken kann.

b) idealistische.

Sehr subtile Idealisten würden aber noch einen Einwurf zu machen haben. So würde Kant etwa sagen: Nennen wir den Begriff Ursache A und den der Veränderung B, so wird in der Verknüpfung beider etwas als nothwendig und mit grösster Allgemeinheit gedacht, was aus A und B allein nicht folgt. Aus der Erfahrung allein kann diese Verknüpfung nicht stammen, denn dieselbe besitzt immer nur comparative Allgemeinheit. Den Satz aber: Jede Veränderung hat ihre Ursache, denken wir mit dem Ausdruck strengster Nothwendigkeit und Allgemeinheit, folglich muss hier ein Moment gegeben sein, welches der Erfahrung nicht entlehnt ist und aus dem Verstande selbst stammt, mithin zu den apriorischen Functionen desselben gehört.

Hierauf ist zu entgegnen: Die Nothwendigkeit, welche aus der Verknüpfung der Begriffe folgt, die logische oder formale also, ist überhaupt eine nur abgeleitete; ursprünglich liegt die Nothwendigkeit durchaus in den Dingen. Das, was bei dem Gegebensein realer Bedingungen unausbleiblich erfolgt, erkennen wir als nothwendig an. Werden nun die Begriffe von den Daten der Erfahrung entlehnt und in das Verhältniss logischer Abfolge gebracht, so erscheint das als logisch nothwendig, was real eintritt. Die Loslösung des formal Nothwendigen von dem real Nothwendigen und die Fürsichbetrachtung des ersteren beruht bloss auf der Möglichkeit, von der Erfahrung abzusehen, wenn ihre Data correct zu Begriffen verbunden sind. Es ist aber pure Illusion zu glauben,

dass, weil man bei correct gebildeten Begriffen von der Erfahrung unabhängig ist, diese überhaupt durch die Erfahrung nicht erzeugt worden seien. Denn gesetzt, in den Begriffen sei etwas verbunden, was die ihnen zu Grunde liegenden Erfahrungen nicht verbunden zeigen, die Begriffe seien also falsch, so ist alles das, was aus der logischen Abfolge derselben sich ergiebt, gleichfalls falsch, mag auch die Folgerung noch so streng logisch und damit mit dem Prädicat der Allgemeinheit und Nothwendigkeit behaftet erscheinen. Tritt aber dieser Fall ein — und derselbe ereignet sich in der Entwickelung der menschlichen Erkenntniss leider von Schritt zu Schritt —, so nützt uns die gesammte formale Logik von Aristoteles bis heute gar nichts. Es muss auf die Anschauung selbst zurückgegangen werden; die Begriffe müssen zerbrochen, d. h. ihr anschaulich controlirbarer Inhalt muss mit Worten herausgesetzt und darauf hin geprüft werden, ob er nicht Merkmale in steter Verknüpfung zeigt, welche in den Thatsachen nicht stets verbunden sind, oder ob nicht ein wesentliches Merkmal übersehen worden ist. Wer solche Begriffsanalysen durchgeführt hat, muss bemerken, dass die Tragweite der Begriffe in idealistischen Systemen überschätzt wird. Zudem ist es gar nicht richtig, dass der Begriff Ursache durchaus und immer nur auf Veränderung geht. Die realen Bedingungen, unter welchen ein Ding beharrt, fallen gleichfalls unter den Begriff Ursache und müssen deshalb in die Begriffsbestimmung aufgenommen werden. Dies ist zwar in unserer Definition, aber nicht in der Kant's geschehen.

Die Veränderungen, welche die Stoffe durch ihre gegenseitigen Einwirkungen erfahren, sind entweder vorübergehende oder bleibende. In ersterem Falle erlangt der Körper auf kürzere oder längere Zeit eine Reihe von Eigenschaften, die er vorher nicht besass; alle übrigen Eigenschaften aber behält er bei und erscheint so, abgesehen von den erlangten neuen Eigenschaften, in seinem Wesen nicht verändert. In dem anderen Falle erfährt der Körper in Folge der Einwirkung tiefgreifende Veränderungen, durch welche er eine völlig andere Beschaffenheit annimmt und dauernd behält.

Gemenge.

Wenn wir Eisen in fein vertheiltem Zustande mit pulverigem Schwefel innig mengen, so erhalten wir schliesslich ein Pulver, das weder die äusseren Eigenschaften der Eisenfeile, noch die des Schwefels zeigt; es könnte scheinen, dass aus dem Eisen und Schwefel in Folge ihrer gegenseitigen Einwirkung ein neuer Körper entstanden sei. Dem ist aber nicht so; denn in dem erhaltenen Gemenge sind Eisen und Schwefel mit ihren ursprünglichen Eigenschaften vorhanden und können auf Grund derselben wieder von einander getrennt werden. So kann man die Eisentheilchen mittelst eines Magnetstabes ausziehen, den Schwefel kann man entfernen, indem man das Gemenge mit Schwefelkohlenstoff behandelt, wodurch der Schwefel aufgelöst wird, während das Eisen ungelöst zurückbleibt. Oder man kann die Trennung auf Grund des verschiedenen specifischen Gewichts beider Stoffe vernehmen:

man rührt das Gemenge mit Wasser an, der Schwefel, als der leichtere Körper, bleibt länger in dem Wasser schwebend und kann mit diesem abgegossen werden, während das schwerere Eisen sich rasch zu Boden senkt. Ganz anders aber gestaltet sich die Sache, wenn wir das innige Gemenge von Eisen und Schwefel gelinde erwärmen. Dann zeigt sich plötzlich eine sehr glänzende Feuererscheinung und wenn dieselbe zu Ende ist, so ist in der nun schwarzen, zusammengebackenen Masse kein Eisen und kein Schwefel als solcher enthalten und eine Trennung beider Stoffe kann nicht auf Grund ihrer ursprünglichen Eigenschaften bewerkstelligt werden: das Eisen lässt sich nicht mehr mit dem Magnet entfernen, der Schwefel nicht im Schwefelkohlenstoff auflösen u. s. w. Wir haben einen neuen Körper vor uns, der zwar beide Stoffe enthält, aber sonst völlig verschieden von beiden ist und auch nicht etwa die Mitte hält zwischen den Eigenschaften des einen und des anderen. Es ist mit einem Worte ein neuer Körper entstanden, der völlig andere, nur ihm eigenthümliche Eigenschaften besitzt. Solche Veränderungen bezeichnen wir als chemische.

Verbindung.

Wird Eis in flüssiges Wasser, Wasser in Wasserdampf verwandelt, werden einer Glasstange durch Reiben elektrische, einem Stahlstab durch Streichen mit einem Magnet magnetische Eigenschaften ertheilt, so werden zwar den physikalisch kleinsten Theilchen, den Molecülen, andere Bewegungsformen mitgetheilt, aber die Natur derselben wird nicht verändert: Das Wasser bleibt in seinen drei Aggregatzuständen der Körper, welcher es ist, und ebenso verhält es sich mit der elektrischen Glasstange und dem magnetisch gewordenen Stahlstab. Solche Veränderungen bezeichnen wir als physikalische.

Unterschied zwischen Physik und Chemie.

Auf diesem Unterschiede in den Veränderungen der Körper beruht der Unterschied zwischen Chemie und Physik: in das Gebiet der Physik fallen alle jene, bei der Einwirkung der Materie auf einander stattfindenden Erscheinungen, welche von keiner materiell nachweisbaren Veränderung begleitet sind, sondern wesentlich darin bestehen, dass die Materien bei unveränderter Natur, auf längere oder kürzere Zeit, gewisse Eigenschaften oder Bewegungsformen erlangen, die sie vorher nicht besassen. Zu den Aufgaben der Chemie dagegen gehört die Ermittelung aller derjenigen dauernden und tiefgreifenden Veränderungen, welche das Wesen der Körper selbst berühren und durch eine materielle Aenderung ihrer Qualität bedingt werden.

Hiermit wird das Ziel der Chemie nur im Allgemeinen angedeutet. In der Einleitung eines Elementarwerkes, welches für Anfänger bestimmt ist, eine genaue wissenschaftliche Definition der Chemie geben zu wollen, würde insofern ein verfehltes Beginnen sein, als das Verständniss derselben bei dem Anfänger Begriffe voraussetzt, welche ihm der Natur der Sache nach fehlen. Man kann Niemandem durch eine Definition gewisse sinnliche Wahrnehmungen klar machen, die ihm fremd sind. Insofern nun die Chemie, wie alle Naturwissenschaften, auf sinnlichen

Wahrnehmungen gewisser Erscheinungen und ihrer Deutung beruht, befähigt erst die Kenntniss dieser Erscheinungen zum Verständniss der Begriffsbestimmung.

Wer eine fremde Sprache sich zu eigen machen will, muss vor Allem ihre Elemente, er muss ihre Schriftzeichen, ihr Alphabet, er muss ihre Worte kennen lernen. Jede Wissenschaft hat eine ihr eigenthümliche Sprache; die Schriftzeichen der Sprache der Naturwissenschaften sind gewisse Grunderscheinungen der Materie. Eine Reihe von Eigenschaften der Materie, eine Reihe von Erscheinungen, welche die Folge der gegenseitigen Einwirkung der Naturkörper auf einander sind, bilden das Alphabet der Chemie. Sowie das Studium jeder Sprache mit dem ihres Alphabets beginnt, so auch das Studium der Chemie mit dem Studium ihres Alphabetes: gewisser Grunderscheinungen bei der Einwirkung der Körper auf einander. Der Name, welchen man diesen Grunderscheinungen giebt, ist ganz gleichgültig, er ist rein conventionell. Dem, der sie nicht kennt, ist er ein todtes Wort, ganz werthlos für das Verständniss. Dem, der sie kennt, ist dieser Name, er mag lauten wie er will, ein lebendiger, ein Inbegriff von Erscheinungen und Eigenschaften, die ihm in demselben Momente vor das geistige Auge treten, in welchem er ihn ausspricht oder aussprechen hört. Sauerstoff, Luft, Schwefel, Phosphor, sind todte Worte für den, der die Eigenschaften dieser Körper nicht kennt; für den, der sie kennt, sind sie der Inbegriff dieser Eigenschaften.

Elementarchemie.

Es ist die Aufgabe der Elementarchemie, den Anfänger mit den Grunderscheinungen bei der chemischen Einwirkung der Körper auf einander bekannt zu machen. Diese Grunderscheinungen rufen wir hervor, indem wir alle Nebenumstände, mit welchen vergesellschaftet sie sich etwa in den Erfahrungen des täglichen Lebens nachweisen liessen, geflissentlich weglassen und nur diejenigen Bedingungen beibehalten, welche zum Eintritt der Erscheinung absolut nothwendig sind. Eine solche mit Absicht und Auswahl der dazu nothwendigen Bedingungen herbeigeführte Naturerscheinung heissen wir ein Experiment. Die Elementarchemie kann deshalb auch als Experimentalchemie bezeichnet werden.

Theoretische Chemie.

Aus der Experimentalchemie entwickelt sich die theoretische Chemie. Worin liegt nun das Wesen einer Theorie? In der Theorie werden die aus der Anschauung erworbenen Begriffe in das Verhältniss der logischen Abfolge gesetzt, so dass das, was in der räumlich-zeitlichen Succession der Erscheinungen anschaulich vor sich geht, in der Theorie als logisch erscheint. Theorien gehen immer auf Erklärung oder Demonstration. Erklären aber heisst, ungleichartige Erscheinungen auf gleichartige Ursachen zurückführen oder zeigen, wie durch verschiedene Anordnung der Ursachen ungleichartige Erscheinungen bewirkt werden. So wird z. B. in der Theorie der Oxydation gezeigt, dass die ausserordentlich verschiedenen Phänomene der Verbrennung, Athmung und

Verwesung Processe sind, denen gleichartige Ursachen, d. i. gleichartige materielle Voraussetzungen zu Grunde liegen und dass die Verschiedenheit der unter dem Begriff Oxydation subsumirten Erscheinungen nur durch die verschiedene Anordnung dieser materiellen Bedingungen bewirkt wird.

Experimental- und theoretische Chemie bilden die reine Chemie. Werden die Ergebnisse der reinen Chemie auf andere Disciplinen übertragen, d. h. werden diese durch Zugrundelegung jener gedeutet, so entsteht die angewandte Chemie; dieselbe wird immer nach Maassgabe der darunter befassten Objecte bezeichnet; so spricht man von einer physiologischen, pharmaceutischen, technischen, einer Agriculturchemie u. s. w. Man versteht, dass die Fragen, welche in der Physiologie, Technik, Pharmacie u. s. w. erhoben werden, nur zum Theil chemische sind; die Chemie erscheint somit hier als Hülfswissenschaft dieser Doctrinen.

Angewandte Chemie.

Die Unterscheidung der Chemie in anorganische und organische ist gegenwärtig unwesentlich geworden. Man hat nämlich gefunden, dass beide unter durchaus gleichartigen Gesichtspunkten aufgefasst werden können, und eine eigentliche Trennung somit gar nicht besteht. Wenn man doch auch in der Gegenwart diese Bezeichnungen noch anwendet, so geschieht dies lediglich aus Zweckmässigkeitsgründen. In der sogenannten anorganischen Chemie wird die Chemie sämmtlicher einfacher Stoffe und ihrer Verbindungen betrachtet; von Kohlenstoff wird jedoch nur in soweit gehandelt, als derselbe ein Product der unbelebten Natur ist und als seine Verbindungen gleichfalls dort angetroffen werden oder sich doch auf sehr einfache Weise erzeugen lassen. Den Inhalt der organischen Chemie aber bilden nur die Verbindungen des Kohlenstoffs. Da alle anderen Elemente gleichfalls Bestandtheile dieser Verbindungen bilden können, so ist, in den weitaus meisten Fällen wenigstens, der Kohlenstoff als Mittelpunkt oder als Haupt der organischen Verbindungen anzusehen. Die Bezeichnung „organisch“ ist daher entstanden, weil eine grosse Anzahl dieser Verbindungen Erzeugnisse des thierischen und pflanzlichen Lebens, also von Organismen sind.

Anorganische und organische Chemie.

Die Etymologie des Wortes Chemie ist nicht klar nachzuweisen, und es ist nicht einmal zu entscheiden, ob dasselbe griechischen oder arabischen Ursprungs ist.

Einfache und zusammengesetzte Körper. Chemische Affinität oder Verwandtschaft.

Der Chemiker unterscheidet die Stoffe in einfache und zusammengesetzte Körper oder Verbindungen. Eine Erklärung kann von einem einfachen Körper nicht gegeben werden. Man versteht dies, wenn man sich erinnert, worin das Wesen einer Erklärung besteht. Erklären heisst, einen gegebenen Zustand aus einem früheren ableiten. Dies

Einfache u. zusammengesetzte Körper.

geschieht, indem man die Bedingungen aufweist, welche seiner Entstehung vorhergehen. Einfache Körper nennen wir nun gerade solche, von denen wir annehmen müssen, dass denselben ein anderer Zustand nicht vorhergegangen sein könne, weil in ihnen keine materiell verschiedenen Bedingungen auffindbar sind. Man kann deshalb den Begriff einfach nur dadurch erläutern, dass man ihm den entgegengesetzten Begriff gegenüberstellt und dann die Gegensätzlichkeit beider Begriffe darthut. Ein solcher Begriff ist eben der der zusammengesetzten Körper. Wir nennen einen Körper zusammengesetzt, wenn durch die Hülfsmittel der chemischen Trennung, der Analyse, nachgewiesen werden kann, dass in ihm ungleichartige Stoffe enthalten sind. Sind diese ungleichartigen Stoffe einer solchen Trennung nicht mehr fähig, so werden sie einfach oder auch Elemente oder Grundstoffe genannt.

Analyse.

Unser Kochsalz, dessen wir uns zum Würzen unserer Speisen bedienen, ist ein zusammengesetzter Körper, denn wir können es in zwei andere Körper, Chlor und Natrium, zerlegen. Chlor und Natrium aber konnten bisher nicht weiter zerlegt werden, man nennt sie daher einfach. Treten Natrium und Chlor in chemische Vereinigung, so entsteht ein Körper, der mit dem natürlich vorkommenden Kochsalz vollkommen identisch ist. Die Methode, chemische Verbindungen aus ihren Elementen oder doch aus weniger verwickelt zusammengesetzten Verbindungen zu erzeugen, heisst man Synthese; diese ist somit ein der Analyse entgegengesetzter Vorgang. Ebenso sind Kreide und Salpeter zusammengesetzte Körper. Erstere lässt sich in Kohlensäure und Kalk, letztere in Kali und Salpetersäure zerlegen. Die Kohlensäure ist selbst wieder zusammengesetzt, denn man kann sie in Kohlenstoff und Sauerstoff zerlegen, ebenso kann man in dem Kalk bei geeigneter Behandlung Calcium und Sauerstoff nachweisen; bezüglich der Salpetersäure lässt sich zeigen, dass sie aus Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, des Kalis, dass es aus Kalium und Sauerstoff besteht. Kohlenstoff, Sauerstoff, Kalium, Calcium, Wasserstoff und Stickstoff aber nennen wir einfache Körper, weil es uns bisher noch nicht gelungen ist, sie weiter zu zerlegen.

Synthese.

Indess ist zu bemerken, dass bei der Analyse die Trennung nicht immer bis zu den Elementen herab durchgeführt wird; in der Regel begnügt man sich hier, gegebene Verbindungen in weniger complicirte zu zerlegen oder in solche überzuführen, deren Entstehung von ganz charakteristischen Erscheinungen begleitet ist. Eine solche Erscheinung heissen wir Reaction, und den Körper, der angewendet wird, damit dieselbe eintritt, Reagenz. Die verschiedenen Methoden, deren man sich zur Analyse bedient, werden in einer besonderen Doctrin abgehandelt, welche man als analytische Chemie bezeichnet. Werden bei der Analyse nun solche Erscheinungen hervorgerufen, vermöge welcher man auf die Anwesenheit bestimmter Stoffe mit aller Sicherheit schliessen kann, so heisst sie eine qualitative; werden dagegen Verbindungen

Reaction.

Reagenz.

Analytische Chemie.

erzeugt, die gewogen oder gemessen werden können, so heisst sie eine quantitative.

Aus den vorhin angegebenen Beispielen geht hervor, dass wir diejenigen Stoffe, die wir mit den uns gegenwärtig zu Gebote stehenden Hülfsmitteln nicht weiter zerlegen können, einfache nennen. Es ist daher die Einfachheit der Körper kein Begriff, der für alle Zeiten als gültig anzusehen ist; denn wir können nicht behaupten, dass wir bei dem Fortschreiten der Wissenschaft nie Mittel kennen lernen werden, durch welche es uns gelänge, viele der gegenwärtig für einfach gehaltenen Körper noch weiter zu zerlegen. So hielt man z. B. das vorhin erwähnte Kali bis 1807 für einen einfachen Körper, oder man konnte wenigstens seine Zusammengesetztheit nicht beweisen, da man bis dahin kein Mittel kannte, ihn weiter zu zerlegen. Erst H. Davy gelang es, im gedachten Jahre das Mittel aufzufinden, durch welches nicht nur das Kali, sondern auch andere ihm ähnliche Körper als zusammengesetzt dargethan wurden. Das Mittel bestand in starken galvanischen Strömen; durch diese wurden das Kali und verwandte Verbindungen in bis dahin unbekannte Metalle und Sauerstoff zerlegt.

Die Zahl der gegenwärtig für einfach gehaltenen Körper beträgt in die Sechszig; eine geringe Zahl, wenn man die vielen tausende und abermals tausende derjenigen Körper damit vergleicht, welche wir als zusammengesetzte erkannt haben.

Entstehung zusammengesetzter Körper.

Die zusammengesetzten Körper entstehen:

1. durch unmittelbare Vereinigung ihrer Elemente;
2. durch Vereinigung von bereits bestehenden Verbindungen;
3. durch gegenseitige Zersetzung von Verbindungen;
4. durch Einwirkung auf einander in statu nascendi.

Affinität.

Als Ursache dieser verschiedenen Bildungsformen von Verbindungen sehen wir die chemische Verwandtschaft oder Affinität an. Es ist hier zunächst nicht unsere Aufgabe, eine Ableitung oder Erklärung der chemischen Verwandtschaft, wie eine solche in der elektrochemischen Theorie vorliegt, zu geben, sondern wir nehmen diesen Begriff als durch die Erfahrung geboten an und legen nur dar, was wir unter Affinität verstehen und unter welchen Formen und Bedingungen sie sich äussert.

Die chemische Affinität betrachten wir als eine Eigenschaft der Materie, in Folge deren einfache oder zusammengesetzte Körper sich anziehen und zusammengesetzte oder zusammengesetztere Stoffe bilden. Dieselbe ist vorzugsweise thätig zwischen ungleichartigen Körpern; jedoch giebt es, wie wir später sehen werden, auch Fälle, welche uns zwingen, sie auch als zwischen gleichartigen wirkend vorzustellen.

1. Durch unmittelbare Vereinigung ihrer Elemente entstehen Verbindungen sehr leicht dann, wenn diese nur zwei einfache Stoffe enthalten; so entsteht durch chemische Vereinigung des Elementes Natrium mit dem Elemente Chlor die chemische Verbindung Chlornatrium. Die über-

wiegend grösste Anzahl der Elemente gehen direct mit Sauerstoff Verbindungen ein und bilden die sogenannten Oxyde u. s. f.

2. Ein Beispiel für die chemische Vereinigung von bereits bestehenden Verbindungen liefert der oben erwähnte kohlensaure Kalk (Kreide); derselbe enthält als nähere Bestandtheile Kalk (Calciumoxyd) und Kohlensäure und kann erhalten werden, indem man genannte Verbindungen auf einander einwirken lässt. Dieser Vorgang der Vereinigung von Verbindungen kann sich wiederholen und es entstehen dann immer complicirter zusammengesetzte Verbindungen. Z. B. das Ammoniak ist eine Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff, der Chlorwasserstoff eine solche von Chlor und Wasserstoff; beide Verbindungen können sich chemisch vereinigen und bilden dann das Ammoniumchlorid. Das Platinchlorid besteht aus Platin und Chlor. Platinchlorid und Ammoniumchlorid kann wiederum eine Verbindung bilden und diese wird als Platinammoniumchlorid bezeichnet.

3. Sehr wichtig ist die Bildung von Verbindungen durch Zersetzung bestehender. Hier sind nun zwei Fälle zu unterscheiden. A. Eine Verbindung wird zersetzt durch ein Element. Dieser Fall tritt immer dann ein, wenn der Bestandtheil A in der Verbindung AB eine grössere Verwandtschaft zu dem Elemente C besitzt, als zu dem Bestandtheil B; dieser wird dann in freiem Zustande abgeschieden. So wird Jodkalium durch Chlor unter Abscheidung von freiem Jod in Chlorkalium verwandelt, Wasser durch Kalium unter Freiwerden von Wasserstoff und Bildung von Kaliumoxyd zersetzt. Da das die Zersetzung bewirkende Element gewissermaassen die Wahl hat unter den beiden Componenten der Verbindung, so fassen wir alle hierher gehörigen Zersetzungserscheinungen als auf einfacher Wahlverwandtschaft beruhend auf. Es versteht sich von selbst, dass die Bezeichnung „Wahl“ in uneigentlichem Sinne zu nehmen ist; denn in der That „wählt“ das Element nicht, sondern vereinigt sich mit demjenigen Bestandtheil der Verbindung, zu welchem es unter den gebotenen Verhältnissen die grösste Verwandtschaft hat. Dasselbe gilt von dem Worte Verwandtschaft. Denn die Stoffe, welche sehr beständige Verbindungen liefern, sind gerade durch die Verschiedenartigkeit ihrer chemischen Natur ausgezeichnet; ja man kann allgemein aussprechen, dass die Grösse der Affinität, welche zwischen Elementen und Verbindungen herrscht, im proportionalen Verhältniss zu der Ungleichartigkeit ihres chemischen Charakters steht.

Einfache Wahlverwandtschaft.

B. Zwei Verbindungen zersetzen sich durch Austausch ihrer Bestandtheile, wodurch zwei neue Verbindungen entstehen. Z. B., leitet man in eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer Schwefelwasserstoff ein, so vereinigt sich der Schwefel des Schwefelwasserstoffs mit dem Kupfer zu Schwefelkupfer, welches einen schwarzen Niederschlag bildet, und der Wasserstoff tritt an die Stelle des Kupfers und erzeugt so freie Schwefelsäure, welche in Lösung geht. Werden Lösungen von salpetersaurem Silber und Chlornatrium vereinigt, so bildet sich ein weisser, in Wasser

unlöslicher Niederschlag von Chlorsilber und lösliches salpetersaures Natron. Von dieser Art der Affinitätswirkung wird bei Darstellung chemischer Verbindungen sehr häufig Gebrauch gebracht. Man bezeichnet sie als doppelte Wahlverwandtschaft, manchmal auch als reciproke Affinität.

Doppelte Wahlverwandtschaft.

Status nascendi.

4. Gewisse Stoffe üben unter gewöhnlichen Bedingungen zusammengebracht entweder gar keine Affinität auf einander aus oder doch nur eine sehr geringe. So vereinigen sich Schwefel und Wasserstoff unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht; sie treten aber sehr leicht in chemische Verbindung, wenn beide Stoffe sich im Momente des chemischen Freiwerdens, *in statu nascendi*, wie die Chemiker sagen, befinden. Dieser Fall ist gegeben, wenn auf Schwefeleisen verdünnte Schwefelsäure einwirkt. Das Eisen tritt an die Stelle des Wasserstoffs der Schwefelsäure und es bildet sich so schwefelsaures Eisen; dadurch wird aus der Schwefelsäure Wasserstoff und gleichzeitig aus dem Schwefeleisen Schwefel frei, welch beide Stoffe sich nunmehr zu einer chemischen Verbindung, dem Schwefelwasserstoff, vereinigen. Aehnlich verhalten sich Arsen und Wasserstoff, Antimon und Wasserstoff und andere Elemente, welche sich *in statu nascendi* sehr leicht, unter anderen Verhältnissen aber nicht oder doch nur schwierig mit einander vereinigen.

Abhängigkeit der chemischen Verwandtschaft von physikalischen Bedingungen.

Die Affinitätsgrösse ist bei denselben Körpern keineswegs immer gleich; unter verschiedenen Verhältnissen kann dieselbe zwischen denselben Körpern eine sehr wechselnde sein. Wenn man daher die Verwandtschaftsgrösse verschiedener Körper mit einander vergleichen will, so darf dies nur unter gleichen physikalischen Bedingungen geschehen. Es sind sehr zahlreiche Momente, welche die Stärke der chemischen Affinität beeinflussen; zu den wichtigeren gehören folgende:

Aggregatzustand und Affinität.

1. Aggregatzustand. Die Affinität äussert ihre Wirkungen besonders dann, wenn den kleinsten Theilchen jene Beweglichkeit und Verschiebbarkeit zukommt, welche dem flüssigen Aggregatzustande eigenthümlich ist. Dadurch werden diese kleinsten physikalischen Massentheilchen, die Molecüle, befähigt, in die innigste und vollständigste Berührung zu gelangen. Da die Affinität eine Eigenschaft ist, welche nur den kleinsten Theilchen eigenthümlich ist und nur zwischen diesen wirkt, so versteht man, dass der flüssige Aggregatzustand einer der mächtigsten Hebel sein muss, um dieselbe in Thätigkeit zu versetzen. Schon den alten Chemikern war diese Thatsache hinlänglich bekannt; sie legten sie in dem Satze nieder: *corpora non agunt nisi fluida* Von der Unzahl der Beispiele, mit welchen dieser uralte Erfahrungssatz belegt werden könnte, wollen wir nur zwei anführen; diese sind aber von weittragender Bedeutung. Die stärkste Säure, die Schwefelsäure, besitzt in wasser-

freiem Zustande nicht einmal die Eigenschaft einer Säure, so bringt sie, auf Lackmuspapier gelegt, die allen flüssigen Säuren eigenthümliche Reaction, Röthung desselben, nicht hervor. Sie ist nämlich fest und der Lackmusfarbstoff im Papier ist gleichfalls fest; es fehlt somit die zur Reaction nothwendige Beweglichkeit der Molecüle; die naturgemässe Folge ist, dass die Reaction nicht eintritt. Unüberlegter Weise hat man aus dieser Thatsache den Schluss gezogen, dass die wasserfreie Schwefelsäure überhaupt keine Säure sei, sondern es erst durch das Wasser werde oder doch durch den Wasserstoff desselben. Das Falsche dieses Schlusses wird sofort klar, wenn man auf das analoge Verhalten der fast stärksten wasserfreien Basis, des Kaliumoxyds, hinweist. Dasselbe ist nämlich auch ein starrer Körper und bringt auf trockenem Curcumapapier die den flüssigen Basen charakteristische Reaction, Bräunung desselben, gleichfalls nicht hervor. Befeuchtet man nun beide auf genannten Papieren liegende Substanzen mit einem Tropfen Wasser, so entsteht auf dem Lackmuspapier eine intensive Röthung, auf dem der Curcuma eine intensive Bräunung. Nun ist Wasser ein völlig indifferenter Körper; es wäre daher ungereimt anzunehmen, dass es vermöge seiner chemischen Natur zwei als chemisch ähnlich angenommenen Körpern, der wasserfreien Schwefelsäure und dem Kaliummonoxyd, ganz entgegengesetzte chemische Qualitäten ertheilen könne. Folglich bleibt nur der Schluss übrig, dass die Schwefelsäure schon ehe sie sich mit Wasser verband, als Anhydrid also, den Charakter einer Säure besass, dasselbe gilt vom Kaliumoxyd als einer Basis. In beiden und allen analogen Fällen wirkt das Wasser somit vermöge seiner physikalischen Beschaffenheit: es ertheilt den chemischen Stoffen die zur Aeusserung ihrer chemischen Natur erforderliche Beweglichkeit. Dies genüge einstweilen. Später werden wir sehen, in welcher Weise wir uns die Functionen der beiden Elemente des Wassers in solchen und ähnlichen Verbindungen vertheilt denken.

Flüchtigkeit u. Affinität.

2. Wenn von zwei Bestandtheilen einer chemischen Verbindung der eine in freiem Zustande flüchtig ist, so wird durch alle jene Momente, welche die Verflüchtigung begünstigen, die Affinität des flüchtigen Körpers zum anderen, an welchen er in der Verbindung gebunden ist, leichter überwunden. So ist die Verwandtschaft der Kohlensäure zum Kalk bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr grosse. Wenn wir aber die Verbindung beider, die Kreide, stark erhitzen, so wird die Affinität der Kohlensäure zum Kalk überwunden und die Kohlensäure wird aus der Verbindung ausgetrieben. Unter gewöhnlichen Umständen ist die Affinität der Schwefelsäure zum Kali eine viel grössere, als die der Borsäure zum Kali. Wenn wir daher zu einer Auflösung der chemischen Verbindung der Schwefelsäure mit dem Kali, des schwefelsauren Kalis, Borsäure bringen, so wird dasselbe nicht zersetzt. Wenn wir aber Borsäure auf schwefelsaures Kali in starker Hitze einwirken lassen, so wird die Schwefelsäure trotz ihrer stärkeren Affinität wegen ihrer Flüchtig-

keit in hoher Temperatur von der Borsäure, die feuerbeständig ist, ausgetrieben.

Unlöslichkeit u. Affinität.

3. Sehr auffallend ist der Einfluss der Unlöslichkeit auf das Statthaben von Affinitätswirkungen. Vermischt man die Lösungen zweier Salze, welche durch gegenseitigen Austausch ihrer Säuren und Basen ein unlösliches Salz bilden können, so findet die Zersetzung immer statt und die unlösliche Verbindung schlägt sich nieder. Alle Zersetzungen, welche wir S. 10 B. als auf doppelter Wahlverwandtschaft beruhend zusammengefasst haben, lassen sich auf diese Thatsache zurückführen. Vereinigt man eine Lösung von schwefelsaurem Natron mit einer solchen von salpetersaurem Baryt, so schlägt sich schwefelsaurer Baryt nieder und salpetersaures Natron bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Diese Reaction ist nicht als eine Folge der grösseren Affinität der Schwefelsäure zu Baryt oder der Salpetersäure zum Natron aufzufassen, sondern beruht allein auf der Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts. Findet bei gewöhnlicher Temperatur eine solche Zersetzung nicht statt, so kann man diese herbeiführen durch Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur, wenn nämlich dadurch ein Salz sich bilden kann, welches unter diesen Umständen schwerer löslich ist, als das andere mögliche. Vermischt man z. B. eine Lösung von Chlorkalium mit einer Lösung von salpetersaurem Natron und lässt die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so findet eine Umsetzung nicht statt und die beiden Salze krystallisiren einzeln und unverändert heraus, zuerst das Chlorkalium und dann das salpetersaure Natron. Verdampft man aber die Lösung kochend, so findet die gegenseitige Zersetzung statt, weil das sich bildende salpetersaure Kali in der Hitze bedeutend löslicher ist, während die Löslichkeit des Chlornatriums dadurch nicht oder nur unbedeutend erhöht wird. Der geistvolle Berthollet, dem wir die Erklärung der hierher gehörenden Affinitätserscheinungen verdanken, hat die Ansicht ausgesprochen, dass sie alle auf Cohäsion zurückzuführen seien. Unter Cohäsion aber verstand er das Bestreben der Körper, in den festen Zustand überzugehen. Finden Zersetzungen dadurch statt, dass einer der Bestandtheile flüchtig wird, wie unter 2. angegeben wurde, so schrieb er dies der Elasticität zu. Als Elasticität bezeichnete er aber das Bestreben der Verbindungen, Gasform anzunehmen.

Contactwirkungen.

4. Die Affinität gasförmiger Körper oder zweier Körper, von denen einer gasförmig ist, wird in gewissen Fällen durch die Gegenwart eines dritten starren Körpers in einer höchst merkwürdigen Weise erregt und dadurch die chemische Vereinigung derselben veranlasst, ohne dass der dritte starre Körper dabei in irgend einer Weise dauernd verändert wird, also durch seine eigene Affinität nicht zu wirken scheint. Solche Wirkungen nennen wir Contact- oder auch katalytische Wirkungen. Wasserstoff und Sauerstoff sind beide Gase; mengen wir sie mit einander, so erfolgt keine chemische Verbindung, bringt man aber in das Gemenge der beiden Gase ein sehr dünnes Platinblech oder einen

sehr dünnen Platindraht mit reiner Oberfläche, oder noch besser Platin in jenem porösen, feinvertheilten Zustande, in welchem wir es Platinschwamm nennen, so erfolgt die Vereinigung der beiden Gase zu Wasser augenblicklich unter Explosion. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich auf die Fähigkeit des Platins zurückzuführen, beide Gase in grosser Menge auf seiner Oberfläche zu verdichten und so in einen Zustand überzuführen, welcher sie zur chemischen Vereinigung geschickt macht. Aehnlich wie Platin wirken Kohle, zerstossenes Glas. Wir werden später auf solche Contactwirkungen an betreffendem Orte zurückkommen.

Affinität u. Wärme.

5. Wärme. Die Wärme, welche so zahlreiche Veränderungen der Körper veranlasst, ist auch von wesentlichstem Einflusse auf die Affinitätserscheinungen. Es kann als allgemeine Regel gelten, dass Erwärmung bis zu einem gewissen Grade die Affinität der Körper steigert. Sehr viele Körper, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit einander vereinigen, verbinden sich sogleich, wenn sie erwärmt werden. In vielen Fällen ist zur Einleitung der Vereinigung Erwärmung unumgänglich nothwendig, in fast allen beschleunigt und begünstigt sie dieselbe.

So verbinden sich Schwefel und Eisen bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit einander, die Vereinigung zu Schwefeleisen erfolgt aber sogleich, wenn das feingepulverte Gemenge der beiden Körper erwärmt wird. So vereinigt sich auch Schwefel nicht mit Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur; wenn man aber Schwefel in Dampfgestalt über glühende Kohlen leitet, so verbinden sie sich sogleich zu einem neuen Körper, dem Schwefelkohlenstoff. Kohlenstoff und Sauerstoff bleiben bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls ohne Wirkung auf einander. Wird aber die Kohle bis zum Glühen erhitzt, so verbindet sie sich mit dem Sauerstoff, sie verbrennt. Das Gleiche gilt vom Wasserstoff, der mit Sauerstoff, wenn die beiden Gase gemengt werden, sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht vereinigt, aber alsbald beim Erwärmen.

Auch die Wirkungen der einfachen und doppelten Wahlverwandtschaft treten zuweilen nur bei Mithülfe der Wärme ein. So wird Zinnober, eine chemische Verbindung von Schwefel und Quecksilber, durch Eisen bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt. Wird aber das Gemenge erhitzt, so steigert sich die Affinität des Schwefels zum Eisen dergestalt, dass sich diese beiden Körper mit einander vereinigen, und das Quecksilber in Freiheit gesetzt wird.

Geht aus diesen Beispielen hervor, dass durch Wärme die Affinität der Körper zu einander gesteigert wird, so giebt es andererseits auch Beispiele, wo starke Hitze die Affinitäten zweier zu einem zusammengesetzten Körper verbundenen Stoffe aufhebt und den Zerfall des zusammengesetzten Körpers in seine Bestandtheile bewirkt. So zerfällt das Quecksilberoxyd beim Glühen in seine beiden Bestandtheile, Quecksilber und Sauerstoff. Hierzu kommt noch der sehr merkwürdige Umstand, dass dieses Zerfallen bei einer Temperatur vor sich geht, welche nicht sehr weit absteht von der, bei welcher sich Quecksilber und Sauer-

stoff zu Quecksilberoxyd vereinigen. Dass die Affinität zwischen Kalk und Kohlensäure in starker Glühhitze aufgehoben wird, wurde schon oben (S. 8 u. 12) erörtert.

Dissociationen.

Zu den Zersetzungserscheinungen, welche durch Wärme veranlasst werden, gehören auch die sog. Dissociationen. Man versteht darunter das Zerfallen, welches feste, flüssige und gasförmige Verbindungen erleiden, wenn sie hohen Temperaturen ausgesetzt werden. In der Regel zerfällt eine solche Verbindung zunächst in minder complicirte Verbindungen. So zersetzt sich das Ammoniumchlorid (s. S. 10), wenn es durch Erhitzen in Dampf verwandelt wird, in Ammoniak und Chlorwasserstoff, bei der Abkühlung vereinigen sich beide wieder zu Ammoniumchlorid. Diese und ähnliche Erscheinungen hat man besonders unter dem Begriff Dissociation subsumirt. An den betreffenden Orten werden wir darauf zurückkommen. Uebrigens hat Deville, der zuerst die Aufmerksamkeit auf diese wichtige Erscheinung lenkte, gezeigt, dass auch die beständigsten Verbindungen, wenn sie nur genügend hohen Temperaturen ausgesetzt werden, bis zu ihren einfachen Componenten zerlegt werden. Dissociation scheint somit eine allgemein mögliche Zersetzungsform der Verbindungen zu sein.

Affinitätswirkungen als mächtige Wärmequellen.

Die Wärme aber bewirkt nicht allein chemische Vereinigungen und Zersetzungen, sondern sie steht zur Affinität auch noch in einer anderen, sehr nahen und sehr wichtigen Beziehung: Die Affinitätswirkungen sind nächst den Sonnenstrahlen die mächtigste und allgemeinste Wärmequelle. Bei jeder chemischen Vereinigung, sei dieselbe mit oder ohne Zersetzung verbunden, tritt freie Wärme auf, die sich zuweilen bis zur Lichtentwickelung, zur Verbrennung steigert. Im Allgemeinen ist die durch chemische Vereinigung entwickelte Wärme um so bedeutender, je stärker die Affinitäten der sich vereinigenden Körper sind, und immer sind diese wieder um so grösser, je entgegengesetzter die chemische Natur der Körper ist. Wir werden in der Darlegung des speciellen Theils diese Thatsachen Schritt für Schritt bestätigt finden, so dass es überflüssig erscheint, sie hier schon mit Beispielen zu belegen.

Gestützt auf die Thatsache, dass die Wärmeentwickelung bei der chemischen Vereinigung um so grösser ist, je stärker die Affinitäten der sich vereinigenden Körper sind, hat man versucht, aus der Wärmeentwickelung, welche eine Folge der chemischen Vereinigung ist, Schlüsse auf die Grösse der Affinität zu ziehen.

Der Einfluss der Wärme auf Affinitätswirkungen lässt sich in folgende Sätze zusammenfassen:

I. a. Die Wärme steigert die Affinität und begünstigt die chemische Vereinigung der Körper.

b. Hebt unter besonderen Umständen die Affinitäten auf und bewirkt dadurch das Zerfallen eines zusammengesetzten Körpers in seine Bestandtheile.

II. Die chemische Vereinigung der Körper **ist** eine **der** mächtigsten Wärmequellen.

Affinität u. Licht.

6. Licht. Auch das Licht steht in innigster Wechselbeziehung zur Affinität. In gewissen Fällen erfolgt die chemische Vereinigung zweier Körper durch den Einfluss des Lichtes. So vereinigen sich Chlor und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln nicht, wohl aber im Lichte. Jod vereinigt sich mit ölbildendem Gase im Sonnenlichte, Chlor mit Kohlenoxydgas ebenso. So vereinigt sich ferner der Sauerstoff bei Einwirkung des Sonnenlichtes mit gewissen gefärbten, organischen Stoffen zu ungefärbten Verbindungen.

Auch die Wirkungen der sogenannten Wahlverwandtschaft erfolgen zuweilen durch den Einfluss des Lichtes. So zersetzt das Chlor das Wasser im Dunkeln nicht; wird aber eine Auflösung des Chlors im Wasser dem Lichte ausgesetzt, so wird durch letzteres die Affinität des Chlors zu dem im Wasser enthaltenen Wasserstoff derart gesteigert, dass sich dieser mit jenem zu Chlorwasserstoff vereinigt, während der Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird.

Viel häufiger sind aber die Fälle, wo durch die Einwirkung des Lichtes die Affinitäten aufgehoben und Zersetzungen chemischer Verbindungen bewirkt werden. So zerfällt unter dem Einflusse des Lichtes Quecksilberoxydul in Quecksilber und Sauerstoff, Silberoxyd in Silber und Sauerstoff; Chlorsilber, ein weisser Körper, färbt sich am Lichte sehr bald violett, dann schwarz, indem es einen Theil seines Chlors verliert; ähnlich verhält sich Jod- und Bromsilber. Auf die Eigenschaft genannter Silbersalze, im Lichte zersetzt, beziehentlich geschwärzt zu werden, stützen sich die Verfahrungsweisen der Photographie.

Sind die bei der chemischen Vereinigung frei werdenden Wärmemengen sehr bedeutend, so verwandelt sich ein Theil derselben selbst in jene andere Bewegung, welche wir als Licht bezeichnen. Auf diese Weise kommt es, dass chemische Vereinigungen nicht bloss mächtige Wärme-, sondern auch mächtige Lichtquellen sind. Einige Stoffe sind ganz besonders geneigt, bei ihrer chemischen Vereinigung mit anderen Licht und Wärme zu entwickeln; es sind dies Sauerstoff, Chlor, Jod, Brom, Phosphor, Schwefel und Selen. Die Beispiele für den Satz, dass die chemische Vereinigung unter Licht- und Wärmeentwickelung erfolgt, sind daher äusserst zahlreich. Wir bemerken hier nur, dass jede sogenannte Verbrennung, jede leuchtende Gas-, Kerzen- und Lampenflamme, jedes brennende Holz, jede glühende Kohle einen Beleg für ihn bildet. Die lebhaftesten Lichtentwickelungen finden statt bei der Vereinigung des Sauerstoffs mit anderen Stoffen. Dem Sauerstoff zunächst steht das Chlor. — Umgekehrt sind auch heftige Zersetzungserscheinungen von Lichtentwickelung begleitet. So zersetzt sich der Chlorstickstoff, ein zur Zersetzung äusserst geeigneter und deshalb sehr gefährlich zu handhabender Stoff, unter Lichtentwickelung und heftigster Explosion in seine beiden Componenten, Chlor und Stickstoff.

Die Beziehungen des Lichtes zur Affinität lassen sich sonach in folgende Sätze zusammenfassen:

I. Das Licht bewirkt chemische Vereinigungen.

II. Es bewirkt chemische Zersetzungen.

III. Lichtentwickelung ist eine Folge chemischer Vereinigungen und

IV. Chemischer Zersetzungen.

7. Der Antheil, welchen Reibungs- und Contact-Elektricität an der chemischen Vereinigung und Zersetzung der Körper nehmen, ist gleichfalls ein sehr bedeutender. Wir werden jedoch die hier zu erörternden Allgemeinheiten einem besonderen Capitel zuweisen, um daran zugleich die Entwickelung der elektrochemischen Theorie zu knüpfen.

Gewichtliche Gesetzmässigkeiten bei Affinitätswirkungen.

Wir haben oben jenes Gemenge erwähnt, welches entsteht, wenn man fein zertheiltes Eisen mit Schwefelpulver zusammenreibt. Es ist dabei hervorgehoben worden, dass in diesem Gemenge beide Stoffe mit ihren ursprünglichen Eigenschaften enthalten sind. Einen Beweis hierfür sehen wir in dem Umstande, dass dasselbe auf Grund der physikalischen Eigenschaften seiner Bestandtheile wieder zerlegt werden kann: so kann das Eisen durch Ausziehen mit dem Magnete, der Schwefel durch Auflösen in Schwefelkohlenstoff u. s. w. entfernt werden. Es ist klar, dass man bei Herstellung eines solchen oder eines ähnlichen Gemenges an kein Gewichtsverhältniss gebunden ist: man kann von jedem Bestandtheil so viel nehmen, als man will.

Wir haben dann weiter gesehen, dass, wenn dieses Gemenge erhitzt wird, sich Schwefel und Eisen chemisch verbinden und ein neuer Körper mit anderen Eigenschaften sich bildet. In diesem Körper sind die beiden Bestandtheile nicht mit ihren vormaligen Eigenschaften enthalten, denn es gelingt jetzt nicht mehr, auf Grund ihrer physikalischen Beschaffenheit eine Trennung der chemisch gebundenen Stoffe zu bewerkstelligen. Es liegt ein neuer Körper vor, dessen Zerlegung in seine Bestandtheile nur durch verwickelte chemische Processe, die gleichfalls nur auf Affinitätswirkungen beruhen, erzielt werden kann.

Es erheben sich nun die Fragen: 1. Haben sich die beiden Stoffe, Schwefel und Eisen, in den beliebigen Verhältnissen, in welchen wir sie zusammenmengten, auch chemisch verbunden? 2. Wenn dieses nicht der Fall sein sollte, sind wir in der Lage, angeben zu können, in welch bestimmten Verhältnissen sich die Körper chemisch verbinden? und im Anschlusse hieran: 3. Was ist mit dem im Ueberschuss zugefügten Bestandtheile geschehen? Die Methoden der quantitativen Analyse haben mit unumstösslicher Sicherheit dargethan, dass die erste Frage zu verneinen und die zweite folgendermaassen zu beantworten ist:

Unveränderlichkeit der Gewichts-

Das Gewichtsverhältniss der in einer chemischen Verbindung enthaltenen Bestandtheile ist ein unveränderliches;

mengen bei chemischen Verbindungen.

wenn Körper unter dem Einflusse der Affinität sich zu neuen zusammengesetzten Körpern vereinigen, so geschieht dies stets nach bestimmten, unveränderlichen, relativen Gewichtsmengen ihrer Bestandtheile.

Gerade in dieser Unveränderlichkeit der Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile liegt ein sehr bezeichnender Unterschied einer chemischen Verbindung und eines Gemenges, in welchem die Bestandtheile in veränderlichen, ganz unbestimmten und willkürlichen Verhältnissen zugegen sein können.

Auf Grund dieser Thatsachen ergiebt sich nun auch die Beantwortung der dritten Frage: Wird bei der chemischen Vereinigung der Körper einer derselben im Ueberschuss angewendet, so bleibt diejenige Gewichtsmenge, welche das bestimmte Gewichtsverhältniss überschreitet, unverbunden, bildet also keinen Bestandtheil der Verbindung.

		Gewthln.
Chlor u. Wasserstoff	verbinden sich in dem Verhältniss von	35,5 : 1
Jod und Wasserstoff	„ „ „ „ „ „	127 : 1
Brom und Wasserstoff	„ „ „ „ „ „	80 : 1
Natrium und Chlor	„ „ „ „ „ „	23 : 35
Natrium und Jod	„ „ „ „ „ „	23 : 127
Natrium und Brom	„ „ „ „ „ „	23 : 80
Kalium und Chlor	„ „ „ „ „ „	39 : 35,5
Kalium und Jod	„ „ „ „ „ „	39 : 127
Kalium und Brom	„ „ „ „ „ „	39 : 80
Silber und Chlor	„ „ „ „ „ „	108 : 35,5
Silber und Jod	„ „ „ „ „ „	108 : 127
Silber und Brom	„ „ „ „ „ „	108 : 80

Ueberblicken wir diese Zahlen, so stossen wir auf eine regelmässige Wiederkehr derselben, welche höchst auffallender Art ist und dringend einer Erklärung bedarf. Wir werden später erfahren, in welch einfacher Weise dieselbe durch Zugrundelegung der atomistischen Hypothese gegeben wird. Zunächst sehen wir, dass die Gewichtsmenge 1, in welcher sich der Wasserstoff mit 35,5 Gewthln. Chlor verbindet, dieselbe ist, in welcher er mit 127 Gewthln. Jod und 80 Gewthln. Brom in chemische Vereinigung tritt. Die Zahlen 35,5 für Chlor, 127 für Jod, 80 für Brom wiederholen sich nun bei der Verbindung dieser mit Natrium, Kalium und Silber. Und für diese drei Metalle gilt wieder genau dasselbe: Natrium kehrt stets mit der Zahl 23, Kalium mit der Zahl 39 und Silber mit der Zahl 108 wieder. Da diese Thatsache sich bei allen anderen Elementen wiederholt, so ergiebt sich ganz allgemein der wichtige Satz: Die Gewichtsmenge, in welcher sich ein Element mit einem anderen verbindet, ist zugleich diejenige, in welcher es sich mit allen übrigen Elementen verbindet. Jedoch

müssen diese Gewichtsmengen auf dieselbe Einheit bezogen worden sein, und dies ist in obigen Zahlen auch geschehen. Als Einheit wurde der Wasserstoff gesetzt. Demnach enthalten die Angaben: Das Verbindungsgewicht des Chlors ist = 35,5, das des Jods = 127 etc., die Voraussetzung, dass das des Wasserstoffs = 1 angenommen worden ist. Es ist klar, dass statt des Wasserstoffs jedes andere Element mit einer beliebigen anderen Zahl zu Grunde gelegt werden kann. Dadurch würden sich zwar die Zahlen verändern, nicht aber die Verhältnisse, in welchen sie zu einander stehen. Es ist von geschichtlichem Interesse zu wissen, dass Berzelius bei Bestimmung dieser Verhältnisse den Sauerstoff zu Grunde legte und diesen = 100 setzte.

Einfache Proportionen.

Da genannte Elemente sich unter einander immer nur in den angegebenen Verhältnissen verbinden, so bezeichnete man die hierin sich ausdrückende Regelmässigkeit als das Gesetz der einfachen Proportionen. Aus dem Gesetz der einfachen Proportionen ergiebt sich durch Folgerung das Gesetz der Vertretung oder Aequivalenz; denn wenn Jod immer mit 127 Gewthln. in Verbindung tritt mit 1 Gewthl. Wasserstoff, 23 Gewthln. Natrium, 39 Gewthln. Kalium und 108 Gewthln. Silber, so sind von Brom 80, von Chlor 35,5 Gewthle. nothwendig, um in diesen Verbindungen das Jod zu ersetzen. Genannte Elemente besitzen demnach gleichen chemischen Wirkungswerth, oder sie sind unter einander äquivalent.

Mehrfache Proportionen.

Durch das Gesetz der einfachen Proportionen ist jedoch die Verbindungsweise der Elemente in quantitativer Beziehung nicht erschöpft; ja dasselbe befasst nur eine verhältnissmässig sehr geringe Anzahl von Verbindungen unter sich. Für die Mehrzahl der Fälle ist beobachtet worden, dass die Elemente sich in mehreren Verhältnissen unter einander verbinden. Die hier sich darbietende Regelmässigkeit ist jedoch gleichfalls sehr einfacher Art und lässt sich also ausdrücken:

Wenn zwei Elemente sich in mehreren Verhältnissen unter einander chemisch vereinigen, so erweisen sich diese Verhältnisse als Producte ihrer Verbindungsgewichte mit ganzen Zahlen. Das Verbindungsgewicht ist somit der eine unveränderliche Factor dieses Productes, während die ganze Zahl angiebt, wie oft dieser Factor vorhanden ist.

Man nennt dieses Gesetz das Gesetz der mehrfachen oder multiplen Proportionen. Beide Gesetze, das der einfachen und das der mehrfachen Proportionen, können nun folgendermaassen zusammengezogen werden:

Die Grundstoffe vereinigen sich mit einander nach ihren Verbindungsgewichten oder nach Multiplen derselben.

Das Gesetz der mehrfachen Proportionen lässt sich sehr anschaulich durch die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoffe erläutern. Der Stickstoff verbindet sich mit dem Sauerstoffe in nicht weniger als

fünf Gewichtsverhältnissen und bildet so fünf verschiedene chemische Verbindungen. Es vereinigen sich:

14	Gewthle.	Stickstoff	mit	16	Gewthln. Sauerstoff,
28	„	„	„	16	„ „
28	„	„	„	48	„ „
14	„	„	„	32	„ „
28	„	„	„	80	„ „

Es verbinden sich demnach 14 Stickstoff mit 16 Sauerstoff, 2 × 14 Stickstoff mit 16 Sauerstoff, 14 Stickstoff mit 2 × 16 Sauerstoff, 2 × 14 Stickstoff mit 3 × 16 Sauerstoff, 2 × 14 Stickstoff mit 5 × 16 Sauerstoff. Folglich sind alle diese Zahlen Multipla von 14 für Stickstoff und 16 für Sauerstoff. Eine ähnliche Einfachheit der gewichtlichen Beziehungen offenbart sich in allen anderen Fällen, in welchen Elemente in mehreren Verhältnissen sich chemisch vereinigen.

Atomtheorie.

In dem unmittelbar vorhergehenden Abschnitte haben wir uns auf dem Gebiete des rein Thatsächlichen gehalten. Denn unsere Aufgabe war, die Gesetzmässigkeiten darzulegen, welche man in quantitativer Beziehung bei Vereinigung der Elemente beobachtet hatte. Das Gesetz der einfachen und mehrfachen Proportionen stellt sich uns dar als die begriffliche Zusammenfassung ungleichartiger Thatsachen unter einem gleichartigen Gesichtspunkte. Als ungleichartig haben sich jene Thatsachen insofern gezeigt, als jedes Element sein bestimmtes, von dem eines jeden anderen Elementes verschiedenes Gewicht besitzt, mit welchem es in chemische Vereinigung mit anderen Elementen tritt. Gleichartig aber wurden jene Thatsachen dadurch, dass sie in dem Begriffe Verbindungsgewicht vereint wurden; in demselben ist zunächst die Verschiedenartigkeit der Verbindungsgewichte der einzelnen Elemente aufgehoben und sie tritt erst hervor, wenn wir die betreffenden Thatsachen begrifflich abzuleiten, d. i. zu erklären versuchen.

Nun haben wir aber gesehen, dass die Vereinigungsweise der Elemente gemäss ihrer Verbindungsgewichte doch wiederum eine Ungleichartigkeit aufweist: sie folgt zwei Gesetzen, dem der einfachen und dem der mehrfachen Proportionen. Hatten wir es schon oben sehr auffallend und der Erklärung bedürftig gefunden, dass das Verbindungsgewicht eines Elementes gegen alle anderen Elemente immer dasselbe bleibt, so musste das Bedürfniss nach einer Erklärung durch den Umstand, dass dieselben Verbindungsgewichte auch dann erkennbar blieben, wenn die Vereinigungsweise in verschiedenen Verhältnissen stattfand, noch wesentlich vermehrt werden. Es handelt sich nunmehr darum, für unsere beiden Gesetze einen gleichartigen Gesichtspunkt aufzustellen,

einen neuen Begriff zu schaffen, aus welchem sie selbst wiederum abgeleitet werden können.

Diese schwierige Aufgabe löste derselbe Dalton, welcher die Gesetze der einfachen und mehrfachen Verhältnisse entdeckt hatte. Dieser geniale Denker begnügte sich also nicht, der wissenschaftlichen Welt zwei unumstössliche Gesetze überliefert zu haben, er erstieg eine noch höhere Stufe: er suchte nach dem gemeinsamen Grunde, aus welchem beide Gesetze als logische Consequenzen, als Denknothwendigkeiten herausflossen. Unter den vielleicht mancherlei Vorstellungen, welche das Denken Dalton's zu diesem Zwecke durchkreuzten, welche wir aber leider nicht kennen, weil er sie der Mittheilung nicht für werth erachtete, blieb nur eine übrig, welche er und alle seine Nachfolger als geeignet befanden, den zureichenden Grund zur Ableitung der beiden Gesetze zu bilden. Es war die Vorstellung von Atomen.

Atom.

Dalton argumentirte ungefähr also: Die Materie ist nicht bis ins Unendliche theilbar. Wären uns auch die geeigneten Mittel an die Hand gegeben, die mechanische Theilung genügend lange fortzusetzen, so würden wir schliesslich doch an einer Grenze unserer Theilung anlangen, welche durch die Natur unserer kleinsten Theilstücke bedingt wäre, d. h. wir würden schliesslich auf Theilchen stossen, die absolut untheilbar sind und die deshalb auch als Atome (von τεμνειν, scheiden, und α-privativum) bezeichnet werden müssen. Diese Atome besitzen folgende Eigenschaften: sie sind absolut, d. h. weder durch physikalische noch chemische Kräfte theilbar, sie besitzen ein bestimmtes, unveränderliches Gewicht und sie sind schliesslich die eigentlichen Träger der chemischen Affinität. Chemische Verbindungen entstehen nun dadurch, dass die Atome der Elemente sich gegenseitig anziehen und festhalten. Damit war das Gesetz der einfachen und mehrfachen Proportionen erklärt. Denn wenn Verbindungen durch gegenseitige Anziehung der Atome entstehen, so müssen, gleichviel ob diese Anziehungen in dem Atomverhältnisse 1 : 1 oder 2 : 1, 2 : 3, 1 : 2, 2 : 5 u. s. w. stattfinden, immer dieselben Verbindungsgewichte, beziehentlich Multipla derselben wiederkehren. Wir sehen, dass die Verbindungsgewichte sich nunmehr als die relativen Gewichte der Atome darstellen; wir werden sie deshalb in Zukunft als Atomgewichte bezeichnen. Bei ihrer Feststellung hat man das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1 gesetzt und darauf alle anderen bezogen.

Atomgewicht.

Aus dem Gesagten folgt von selbst, dass von Atomen nur bei chemisch unzerlegbaren Körpern, bei den Elementen, die Rede sein kann. Wenn nun Elemente in chemische Verbindung treten, so muss das, was entsteht, doch auch wiederum unter den Begriff eines kleinsten Massetheilchens gebracht werden. Aber als Atom können wir es nicht betrachten; denn in dem kleinsten Theilchen einer Verbindung haben wir uns etwas vorzustellen, das zwar chemisch, aber nicht physikalisch theilbar ist. Dieses physikalisch Untheilbare, aber chemisch Theilbare,

Molecül.

bezeichnen wir als Molecül. Da die Atome sich immer nur nach ihren relativen Gewichten vereinigen, so muss das Product der Vereinigung, das Molecül, gleichfalls ein Gewicht besitzen, und zwar muss dieses, wie eine einfache Ueberlegung zeigt, gleich der Summe der in Verbindung getretenen Atomgewichte sein. Wir bezeichnen diese Gewichtssumme als Moleculargewicht. Würde das Moleculargewicht nicht gleich der Summe der relativen Gewichte seiner es zusammensetzenden Atome sein, so müsste offenbar bei der chemischen Vereinigung etwas Wägbares zerstört worden sein. Dies ist aber ganz unmöglich, wie schon der geistvolle Begründer der Atomtheorie vorhergesehen. „Eine neue Schöpfung oder Zerstörung der Materie", sagt er, „liegt ausserhalb der Grenze chemischer Wirksamkeit. Wir könnten ebenso wohl versuchen, einen neuen Planeten in das Sonnensystem einzuführen oder einen schon vorhandenen zu vernichten, als das kleinste Theilchen Wasserstoff zu schaffen oder zu zerstören."

Moleculargewicht.

Wir haben den Begriff Molecül begründet, so weit uns die bis jetzt erworbene Einsicht befähigte. Nun müssen wir aber hier hervorheben, dass dieser Begriff noch durch andere Thatsachen geboten erscheint, welche wir jedoch im Allgemeinen erst dann erörtern können, wenn wir davon im Besonderen Kenntniss gewonnen haben. Der Darstellung ist somit hier eine einstweilige Grenze gezogen und wir müssen uns begnügen, den Molecularbegriff zu definiren und seine Anwendung auf das uns zunächst Liegende zu zeigen.

Der Chemiker hat mit dem Physiker den Begriff des Molecüls gemeinsam; sie verstehen darunter die physikalisch kleinsten Theilchen, welche, durch Cohäsion verbunden, die sicht- und greifbaren Massen zusammensetzen. Eine beliebige Masse eines Elementes muss deshalb gleichfalls als ein Aggregat von Molecülen angesehen werden. Daraus folgt, dass wir Element und Verbindung in dem Begriff Molecül zusammenfassen. Wir definiren nämlich den Begriff Molecül also:

Molecül ist die kleinste Gewichtsmenge eines Elementes oder einer chemischen Verbindung, welche im freien Zustande existirt und an chemischen Reactionen Antheil nimmt. Den Unterschied zwischen dem Molecül eines Elementes und dem einer Verbindung drücken wir folgendermaassen aus:

Das Molecül eines Elementes ist die chemische Verbindung von mindestens zwei gleichartigen Atomen. Das Molecül einer Verbindung ist die chemische Vereinigung von mindestens zwei ungleichartigen Atomen. Unter dem Atom eines Elementes aber verstehen wir diejenige kleinste Gewichtsmenge desselben, welche in eine chemische Verbindung eintreten kann.

Die Wege, auf welchen man zu den als Atom- und Moleculargewichten bezeichneten Werthen gekommen ist, ausführlich zu schildern, würde den Zweck eines Elementarlehrbuches und insbesondere

den einer Einleitung überschreiten. So weit es mit Rücksicht auf ersteren vereinbar ist, werden wir in dem speciellen Theil davon Kenntniss gewinnen. Hier genügt es hervorzuheben, dass die Atom- und Moleculargewichte keineswegs Werthe sind, welche durch Anwendung der Wage allein gefunden wurden. Für Feststellung beider sind insbesondere noch die Volumgesetze, für Feststellung der Atomgewichte das Gesetz der Atomwärme und das Gesetz des Isomorphismus maassgebend gewesen.

Symbole der Elemente.

Man ist übereingekommen, jedem Grundstoffe ein Zeichen, ein sogenanntes Symbol, zu geben, und dazu hat man den Anfangsbuchstaben seiner lateinischen Benennung gewählt. Dieses Symbol hat eine doppelte Bedeutung: eine qualitative und eine quantitative; es bezeichnet nämlich nicht nur das betreffende Element, sondern auch eine bestimmte Gewichtsmenge desselben, und zwar die, welche wir Atomgewicht nannten. So bedeutet O 1 Atom Sauerstoff (Oxygenium) und damit zugleich 1 Atomgewicht = 16 Gewthln.; H 1 Atom Wasserstoff (Hydrogenium) und damit zugleich 1 Atomgewicht = 1 Gewthl.; S Schwefel (Sulfur) 1 Atom Schwefel = 32 Gewthln.; N Stickstoff (Nitrogenium) 1 Atom Stickstoff = 14 Gewthln. Haben mehrere Elemente gleiche Anfangsbuchstaben, so unterscheidet man sie durch Hinzufügung eines zweiten kleinen Buchstabens. So bedeutet C 1 Atom Kohlenstoff (Carboneum), Cl 1 Atom Chlor, Ca 1 Atom Calcium, Cu 1 Atom Kupfer (Cuprum) u. s. f.

Formeln der Verbindungen.

Durch Nebeneinanderstellung der Symbole der Elemente erhält man die chemischen Formeln der Verbindungen. Eine solche Formel drückt aus: welche Elemente und wie viel Atome von jedem Element in dem Molecül der Verbindung vorhanden sind. Ist in dem Molecül einer Verbindung von seinen Elementen nur je 1 Atom vorhanden, so werden die Symbole dieser Elemente einmal neben einander gesetzt. So bedeutet HCl ein Molecül Chlorwasserstoff, welches aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Chlor besteht. KJ ein Molecül Jodkalium, bestehend aus 1 Atom Kalium und 1 Atom Jod. Sind in dem Molecül einer Verbindung die Elemente mit 2, 3, 4 u. s. w. Atomen vorhanden, so wird dem Symbol des betreffenden Elementes die entsprechende Zahl rechts unten als Index beigesetzt; z. B. SO_2 ist die Formel der schwefligen Säure und drückt aus, dass in dem Molecül derselben 1 Atom Schwefel und 2 Atome Sauerstoff enthalten sind, N_2O_5 ist die Formel des Salpetersäureanhydrids und drückt aus, dass das Molecül desselben aus 2 Atomen Stickstoff und 5 Atomen Sauerstoff besteht. Soll angezeigt werden, dass von einer Verbindung mehrere Molecüle vorhanden sind, so wird die betreffende Zahl links, in gleicher Höhe mit den Symbolen der Elemente, vor die Formel des Molecüls gesetzt; z. B. 6 HCl bedeutet sechs Molecüle Chlorwasserstoff, $3\,SO_2$ drei Molecüle schweflige Säure u. s. w. Daraus ergiebt sich von selbst, dass die Zahl vor der Formel sämmtliche Elemente des Molecüls multiplicirt; $3\,SO_2$ = drei Molecülen schwefliger Säure, enthalten somit drei Atome Schwefel und sechs Atome Sauer-

stoff. Ueberhaupt multiplicirt die Zahl links vor mehreren Zeichen alle darauf folgenden Symbole sammt ihren Indices bis zum nächsten Punkt, Komma oder Pluszeichen.

Empirische u. rationelle Formeln.

Drückt eine Formel nichts weiter aus als die Anzahl der in dem Molecül der Verbindung vereinigten Atome, so heissen wir dieselbe eine empirische; alle obigen Formeln sind empirische. Werden aber die Atome in dem Molecül einer Verbindung so angeordnet, dass dadurch eine Vorstellung über ihre Functionen gewonnen wird, so nennen wir eine solche Formel eine rationelle, oder wir sagen auch: die Formel drücke die Constitution der Verbindung aus. H_2SO_4 ist die empirische Formel der Schwefelsäure, denn sie enthält nur die Angabe, dass das Molecül derselben aus 2 Atomen Wasserstoff, 1 Atom Schwefel und 4 Atomen Sauerstoff besteht. $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} SO_2$ dagegen drückt die Constitution der Schwefelsäure aus, sie ist die rationelle Formel. Sie enthält folgende Vorstellungen: 1. Von den vier Atomen Sauerstoff der Schwefelsäure sind zwei in alleiniger Verbindung mit dem Schwefel und bilden damit jenen näheren inniger verbundenen Bestandtheil der Verbindung, den man im Allgemeinen als zusammengesetztes Radical, hier als das Radical der Schwefelsäure, Sulfuryl, bezeichnet. 2. Mit diesem Radical sind die beiden Wasserstoffatome durch die gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen vereinigt, gleichsam copulirt. Man sieht also, dass von den vier Sauerstoffatomen je zwei eine verschiedene Function haben: zwei sind nur mit dem Schwefel vereinigt, zwei fungiren als Copula. Die beiden HO können gleichfalls als nähere Complexe betrachtet werden und bilden dann das Radical Hydroxyl.

Radicale, einfache u. zusammengesetzte.

Wie es nun kommt, dass innerhalb einer Verbindung wiederum Verbindungen, Radicale, unterschieden werden müssen, das kann in einer Einleitung nicht völlig klar gelegt, in diesem Punkte muss gleichfalls auf das Nachfolgende verwiesen werden. Hier kann nur so viel gesagt werden, dass die Radicale sich durch eine grössere Beständigkeit gegenüber den anderen Bestandtheilen der Verbindung auszeichnen. Sie theilen, natürlich nur bis zu einem gewissen Grade, die Eigenschaft der Atome und lassen sich wie diese vermittelst chemischer Reactionen von einer Verbindung in die andere übertragen, ohne selbst eine Zersetzung zu erleiden. Diese Gleichartigkeit in dem Verhalten der Atome und Radicale ist auch der Grund, dass man häufig selbst die Atome der Elemente als Radicale und zwar als einfache bezeichnet.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass uns die empirischen und rationellen Formeln ausserordentliche Vortheile darbieten. Erstere entheben uns der Nothwendigkeit, ganze Worte oder Zahlen auszuschreiben und die procentische Zusammensetzung von vielen Tausenden von Verbindungen im Gedächtniss zu behalten, was selbstverständlich auch ganz unmöglich wäre; während es dagegen leicht ist, die Zeichen und ihre Bedeutung zu merken. Selbst wenn einem die Atom- und Mole-

culargewichte nicht gegenwärtig sind, so genügt ein Blick auf eine Atomgewichtstafel, um die ganze Bedeutung der Formel zu verstehen. Wenn wir z. B. die chemische Formel HNO_3 betrachten, so sehen wir sofort, dass sie eine Verbindung von 1 Gewthl. Wasserstoff, 14 Gewthln. Stickstoff und 3 × 16 Gewthln. Sauerstoff bedeutet. Ebenso wichtig sind die rationellen Formeln: sie enthalten eine Fülle von Vorstellungen, welche in den Reflexionen des denkenden Chemikers lebendig werden und die Keime zu neuen Entdeckungen in sich tragen. Der wahrhaft speculative Chemiker vermag, wie Kolbe gezeigt hat, durch die richtige Deutung der Constitution der Verbindungen und durch die richtige Combination dieser rationellen Formeln ganze Familien von Verbindungen zu entdecken, ja sogar ihre chemische Natur vorherzusagen, ehe die Verbindungen selbst dargestellt sind. Diese denkwürdigen Entdeckungen, auf welche wir hier Bezug nehmen, gehören zwar der organischen Chemie an. Kolbe war es aber nur deshalb möglich, sie zu machen, weil er den Grundsatz Berzelius', nach welchem die auf dem Boden der anorganischen Chemie erworbenen Vorstellungen zur Beurtheilung der Constitution organischer Verbindungen maassgebend sind, zu seinem Leitstern erhoben hatte.*

Unter diesen Umständen begreift man, dass dem exacten Chemiker die Ermittelung der Constitution der Verbindungen als die oberste Aufgabe der Forschung erscheint.

Der Schöpfer der chemischen Zeichensprache, der empirischen und der rationellen Formeln, ist Berzelius gewesen. Welchen Dienst der grosse Denker damit seiner Wissenschaft erwiesen hat, ist nicht abzuschätzen: die gesammte Entwickelung der Chemie von ihm bis heute ist eine Frucht desselben.

Atomgewichte der Elemente. — Wasserstoff = 1.

Name	Symbol	Atomgewichte	
		a. abgerundete und ältere	b. neueste u. genauer Bestimmungen
Aluminium	Al	27,5	27,04
Antimon	Sb	122,0	119,6
Arsen	As	75,0	74,9
Baryum	Ba	137,0	136,8
Beryllium	Be	9,4	9,08
Blei	Pb	207,0	206,4
Bor	B	11,0	10,9
Brom	Br	80,0	79,75
Cadmium	Cd	112,0	111,7
Cäsium	Cs	133,0	132,5
Calcium	Ca	40,0	39,9
Cer	Ce	92,0	141,2
Chlor	Cl	35,5	35,37
Chrom	Cr	52,5	52,4
Didym	Di	94,0	145,0
Eisen	Fe	56,0	55,9
Erbium	E	112,6	165,4
Fluor	F	19,0	19,06
Gallium	Ga	69,0	68,85
Gold	Au	196,7	196,15
Indium	In	113,4	113,4
Jod	J	127,0	126,5
Iridium	Ir	198,0	192,5
Kalium	K	39,0	39,03
Kobalt	Co	59,0	58,6
Kohlenstoff	C	12,0	11,97
Kupfer	Cu	63,5	63,17
Lanthan	La	92,0	138,5
Lithium	Li	7,0	7,01
Magnesium	Mg	24,0	23,94
Mangan	Mn	55,0	54,8
Molybdän	Mo	96,0	95,6
Natrium	Na	23,0	22,9

Atomgewichte der Elemente. — Wasserstoff = 1.

Name	Symbol	Atomgewichte	
		a. abgerundete und ältere	b. neueste u. genauere Bestimmungen
Nickel	Ni	58	58,6
Niob	Nb	94,0	94,0
Osmium	Os	199,0	198,49
Palladium	Pd	106,5	106,2
Phosphor	P	31,0	30,96
Platin	Pt	197,5	194,41
Quecksilber	Hg	200,0	199,80
Rhodium	Rh	104,0	104,1
Rubidium	Rb	85,5	85,2
Ruthenium	Ru	104,0	103,5
Sauerstoff	O	16,0	15,96
Schwefel	S	32,0	31,98
Selen	Se	79,0	78,8
Silber	Ag	108,0	107,6
Silicium	Si	28,0	28,0
Stickstoff	N	14,0	14,01
Strontium	Sr	87,5	87,3
Tantal	Ta	182,0	182,0
Tellur	Te	128,0	127,96
Thallium	Tl	204,0	203,7
Thorium	Th	231,5	231,41
Titan	Ti	50,0	49,8
Uran	U	120,0	239,8
Vanadium	V	51,2	51,25
Wasserstoff	H	1,0	1,0
Wismuth	Bi	210,0	207,5
Wolfram	W	184,0	183,6
Yttrium	Y	61,6	89,8
Ytterbium	Yb	172,6	172,6
Zink	Zn	65,0	64,9
Zinn	Sn	118,0	117,69
Zirkon	Zr	89,6	90,4



ERSTER THEIL.

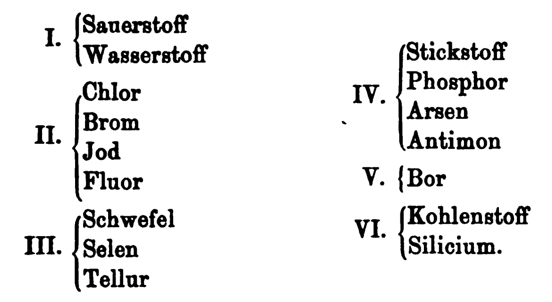
METALLOIDE.



Die Elemente theilt man gewöhnlich in zwei Classen ein, von welchen die eine die Metalloide oder Nichtmetalle, die andere die Metalle umfasst.

Zu den ersteren zählt man diejenigen Grundstoffe, welchen die charakteristischen Merkmale der Metalle im Allgemeinen abgehen. Die vorzugsweise charakteristischen Merkmale der Metalle aber sind: ein eigenthümlicher Glanz (Metallglanz), wie ihn Silber und Gold in besonders ausgezeichneter Art besitzen, Undurchsichtigkeit und die Fähigkeit, Wärme und Elektricität gut zu leiten.

Zu den Nicht- oder Ametallen (von α-privativum) zählt man gewöhnlich folgende Grundstoffe



Innerhalb der Classe der Ametalle kann man wiederum sechs Gruppen unterscheiden. I. Sauerstoff und Wasserstoff bezeichnen wir als Maasselemente. Beide Stoffe legen wir nämlich zu Grunde, um die Valenz oder Werthigkeit — ein Begriff, der erst später begründet werden kann — der übrigen Elemente zu bestimmen. II. Chlor, Brom, Jod und Fluor bilden die Gruppe der halogenen Elemente. Diese Zusammenfassung ist begründet durch die Analogie, welche diese einfachen Körper in ihren atomistischen Verbindungsweisen und der chemischen Natur der daraus hervorgehenden Verbindungen besitzen. III. Eine gleichfalls durch die Aehnlichkeit ihrer Verbindungsweise und der Natur der resultirenden Verbindungen wohl charakterisirte Gruppe bilden die dem Schwefel angereihten Elemente. IV. und VI. Analoges kann gesagt werden von der IV. Gruppe, an deren Spitze sich der Stickstoff befindet, und von der VI., welche durch den Kohlenstoff und das Silicium gebildet wird. Eine isolirte Stellung nimmt das Bor ein. Als Element, besonders in jener Modification, die wir als diamantartiges Bor bezeich-

nen, besitzt es eine auffallende Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoff; bezüglich seiner Verbindungsweise mit Chlor und Sauerstoff stellt es sich der Stickstoffgruppe an die Seite.

Es muss ausdrücklich bemerkt werden, dass die Eintheilung der Elemente in Metalle und Metalloide, sowie die Gruppenbildung innerhalb dieser beiden Classen, keineswegs so scharf und zwingend ist, wie es vom Standpunkte einer trockenen und pedantischen Classification als nothwendig erscheinen mag. Dies kann uns aber nicht sehr in Verwunderung setzen. Denn wenden wir das Auge von unserer vorliegenden Aufgabe weg und richten es unbefangen auf das Ganze der Natur, so bemerken wir, dass absolut durchgreifende, schlechthin gültige Unterschiede — in der Auffindung von Unterschieden einerseits und Gleichartigkeiten andererseits beruht ja das Wesen der Classification — nirgends existiren. So wissen wir bereits, dass eine feste Grenze zwischen organischen und anorganischen Stoffen nicht auffindbar ist, dass beide Reihen unter gleichartigen Gesichtspunkten aufgefasst werden können. Ebenso fehlt eine feste Grenze zwischen den zwei grossen Gruppen des sogenannten organischen Reiches, zwischen Thier und Pflanze. Die Wahrnehmung, dass die Natur keine festen Grenzen aufstellt, sondern überall Uebergangsglieder schafft, scheint sich somit vor- und rückwärts, bis herab zu den Elementen zu bewahrheiten. Zudem müssen wir uns noch vergegenwärtigen, dass wir durchaus nicht in der Lage sind, mit voller Sicherheit behaupten zu können, das, was wir Element nennen, sei ein absolut Einfaches: es ist es sehr wahrscheinlich nur in Bezug auf die Mittel, welche uns zur Trennung dermalen zu Gebote stehen Ist diese Vermuthung nicht ungegründet, so ergiebt sich, dass selbst das Element als ein Gewordenes oder Entstandenes betrachtet werden darf. Weisen nun die Elemente Aehnlichkeiten und Uebergänge auf, ist es uns nicht möglich, sie in fest gegliederte, scharf gesonderte Reihen zu bringen, so könnte dies am Ende darauf beruhen, dass sie in Wahrheit keine Elemente, sondern nur Modificationen eines und desselben Grundstoffes sind. — Sei dem wie ihm wolle: unter allen Umständen geziemt es dem kritischen Forscher, dass er den von ihm entdeckten Unterschieden und den daraus abgeleiteten Begriffen keine absolute Gültigkeit beilege, sondern sie nur als Relationen betrachte, innerhalb deren die unendliche Mannigfaltigkeit der Dinge angeordnet und so begriffen, d. i. dem Denken unterworfen werde.

I. Die Maasselemente: Sauerstoff und Wasserstoff.

Sauerstoff. *Oxygenium.*

Symbol: O. Atomgewicht: 16 (genauer 15,96). Moleculargewicht: $O_2 = 32$. Volumgewicht (specif. Gew., Wasserstoff = 1): 16. Volumgewicht (atmosphärische Luft = 1): 1,108. Absolutes Gewicht: 1000 ccm bei 0^0 und 760 mm Barometerstand wiegen 1,4336 g. Zweiwerthig.

Eigenschaften: a) physikalische.

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein luftförmiger Körper und bis vor Kurzem rechnete man ihn zu den sogenannten permanenten Gasen; darunter verstand man solche, welche weder durch Druck noch durch Kälte verflüssigt werden können. Raoul Pictet in Genf und Cailletet in Paris ist es gelungen, ihn bei — 140^0 und bei einem Drucke von 320 Atmosphären zu einer Flüssigkeit zu verdichten (1877). Bezüglich seiner äusseren, unmittelbar durch die Sinne wahrzunehmenden Eigenschaften gleicht der Sauerstoff durchaus der uns umgebenden atmosphärischen Luft: er ist wie diese vollkommen durchsichtig, farblos, geruchlos und geschmacklos. Dagegen besitzt er ein etwas höheres Volumgewicht; denn setzen wir das Volumgewicht der atmosphärischen Luft = 1, so beträgt das des Sauerstoffs 1,108; sein Lichtbrechungsvermögen ist etwas geringer als das der atmosphärischen Luft, die hier obwaltenden Beziehungen werden ausgedrückt durch das Verhältniss der Zahlen 0,86161 : 1.

Stellen wir drei Flaschen neben einander, von welchen die erste mit Sauerstoff, die zweite mit atmosphärischer Luft gefüllt ist, während die dritte vermittelst der Luftpumpe entleert wurde, so können wir durch unseren Gesichtssinn keinen Unterschied wahrnehmen, weil eben beide Gase durch die Abwesenheit aller derjenigen Eigenschaften ausgezeichnet sind, welche auf unseren Gesichtssinn wirken. Davon aber, dass zwei dieser Flaschen Gase enthalten, sonach nicht wirklich leer sind, können wir uns leicht überzeugen, wenn wir die beiden ersten Flaschen unter Wasser oder Quecksilber öffnen: in dem Maasse, als die Flüssigkeit in die Flaschen eintritt, sehen wir die Gase in Form sogenannter Luftblasen entweichen; öffnen wir dagegen die luftleer gepumpte Flasche unter der Flüssigkeit, so stürzt diese gewaltsam in jene, ohne dass Gasblasen entweichen. Von der Anwesenheit farbloser Gase können wir uns demnach nur dann überzeugen, wenn wir sie in Medien bringen, die nicht gasig und nicht vollkommen farblos sind, wie sie selbst.

b) chemische: α) Verhalten eines brennenden Spans.

So wenig sich der Sauerstoff von der atmosphärischen Luft durch seinen physikalischen Charakter unterscheidet, so leicht ist es, ihn vermittelst seines chemischen von dieser und anderen Gasen zu unterscheiden. Derselbe tritt sofort hervor, wenn man brennbare glimmende Körper mit ihm in Berührung bringt; diese verbrennen nämlich darin viel rascher und mit viel intensiverer Licht- und Wärmeentwickelung als in atmosphärischer Luft. Führt man in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche einen brennenden Holzspan ein, so geht die Verbrennung sogleich mit weit grösserer Lichtentwickelung als in der Luft von Statten und der Span wird sehr rasch verzehrt. Zieht man den Span heraus und bläst ihn soweit aus, dass er nur noch glimmt, und bringt ihn dann abermals in die Flasche, so entflammt er sich von selbst wieder; dieses Experiment kann mehrmals wiederholt werden. Aehnlich verhält sich ein Kerzchen, welches man angezündet an einem am Ende umgebogenen Drahte in die Flasche senkt; es verbrennt mit glänzendem Lichte und wird sehr rasch verzehrt. Bläst man es aus und führt es dann rasch wieder in die Flasche ein, so entzündet es sich ebenfalls von selbst wieder. Jedermann kennt die charakteristische, an jedem angezündeten Schwefelfaden zu beobachtende blassblaue Flamme des brennenden Schwefels. Zündet man etwas Schwefel an, der sich in einem eisernen, an einem langen Stiele befestigten Löffelchen befindet und senkt man dieses in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche, so verbrennt der Schwefel sehr rasch mit einem prächtigen, lasurblauen Lichte. Glimmender Zunder, glimmende Kohle verbrennen gleichfalls im Sauerstoff mit lebhafter Lichtentwickelung; brennender Phosphor erzeugt ein besonders glänzendes Licht, welches das Auge kaum zu ertragen vermag; die dabei frei werdenden Wärmemengen sind so gross, dass die Flasche leicht zerspringt.

β) einer Kerze.

γ) des Schwefels.

δ) des Phosphors.

ε) des Eisens.

Im Sauerstoff brennen aber auch Körper, welche in der Luft entweder nicht oder nur bei sehr hoher Temperatur verbrennen, z. B. Eisen. Wir können einen Eisendraht, so lange wir wollen, in eine gewöhnliche Flamme halten und er wird nicht verbrennen, höchstens wird er glühend; wenn wir aber einen spiralförmig gewundenen Eisendraht oder eine Uhrfeder, entsprechend erhitzt, in eine Flasche mit Sauerstoff bringen, so verbrennt das Eisen mit sehr glänzender Lichterscheinung und unter lebhaftem Funkensprühen; das gebildete Oxyd schmilzt am Ende des Drahtes oder der Uhrfeder zu einer glühenden Kugel, welche, wenn sie zu schwer wird, abfällt und in die Bodenfläche des Glases einschmilzt, was meist das Zerspringen des Gefässes zur Folge hat. Um die Entzündungstemperatur des Eisens hervorzurufen, genügt es, das Ende des Drahtes oder der Feder in schmelzenden Schwefel zu tauchen oder daran ein Stückchen Zunder zu befestigen, es so vorbereitet zu entzünden und hierauf das Ganze in die Sauerstoff enthaltende Flasche einzuführen.

Er ist athembar.

Der Sauerstoff ist nicht bloss ein respirables Gas, wie die atmosphärische Luft selbst, sondern sogar derjenige Körper, welcher die Athmung

und jede gewöhnliche Verbrennung unterhält. Bringt man kleine Thiere in mit Sauerstoff gefüllte Räume, so athmen sie darin gerade so wie in atmosphärischer Luft; deshalb wurde der Sauerstoff früher auch wohl Lebensluft genannt. Das Blut solcher Thiere findet man viel heller roth gefärbt; gleichwohl wird das Athmen von reinem Sauerstoff auf die Dauer vom Organismus nicht ertragen; der Athmungsprocess wird dadurch zu sehr beschleunigt; es stellen sich verhältnissmässig rasch entzündliche Zustände ein, welche unter dem fortgesetzten Einflusse des Sauerstoffs sich erhöhen und endlich den Tod zur Folge haben können.

In Wasser ist der Sauerstoff wenig löslich; er kann daher über Wasser aufgefangen und aufbewahrt werden.

Vorkommen.

Der Sauerstoff ist der verbreitetste unter den Grundstoffen auf der Erde und macht ungefähr ein Drittel des Gewichts derselben aus. In freiem, d. h. unverbundenem Zustande findet er sich in der Natur nur in der atmosphärischen Luft, welche dem Gewichte nach 23, dem Volumen nach ungefähr 20,5 Proc. Sauerstoff enthält. An andere Elemente chemisch gebunden ist er ein Bestandtheil fast aller Mineralien und Gebirgsarten und der meisten Thier- und Pflanzenstoffe.

Darstellung 1) Zu experimentellen Zwecken.

Um den Sauerstoff in reinem Zustande zu den Zwecken der Experimentalchemie darzustellen, kann man mehrere Wege einschlagen; im Allgemeinen laufen sie darauf hinaus, dass man sauerstoffreiche Verbindungen wählt, welche in der Hitze ihren Sauerstoff ganz oder zum Theil abgeben.

a) Aus Quecksilberoxyd.

1. Eine Verbindung der ersteren Art ist das rothe Quecksilberoxyd; dieses zerfällt beim Erhitzen geradeauf in Quecksilber und Sauerstoff. Da das Quecksilberoxyd aus 1 At. Quecksilber Hg = 200 Gewthln. und 1 At. Sauerstoff = 16 Gewthln. besteht, so lässt sich der Vorgang durch folgende Gleichung ausdrücken:

HgO	=	Hg	+	O
Quecksilberoxyd	=	1 At. Quecksilber	+	1 At. Sauerstoff
216 Gewthle.	=	200 Gewthle.	+	16 Gewthle. Sauerstoff.

2. Eine weitere Verbindung, welche ihren Sauerstoff in der Hitze völlig abgiebt, ist das chlorsaure Kali; es enthält drei einfache Körper in dem folgenden Atomverhältniss und Atomgewichtsmengen:

1 At. Kalium		=	39,1 Gewichtsmenge
1 „ Chlor		=	35,5 „
3 „ Sauerstoff	= 3 . 16	=	48,0 „
1 Mol. $KClO_3$		=	122,6 Gewichtsmenge.

Beim Erhitzen entweicht sämmtlicher Sauerstoff, während Chlorkalium zurückbleibt:

$KClO_3$	=	KCl	+	$3O$
1 Mol. chlorsaures Kali	=	1 Mol. Chlorkalium	+	3 At. Sauerstoff
122,6 Gewthle.	=	74,6 Gewthle.	+	48 Gewthle.

3. Wenig kostspielig und doch in ziemlicher Menge erhält man Sauerstoff durch Glühen von Braunstein, einem in der Natur ziemlich häufig vorkommenden Mineral; es stellt eine Verbindung von einem Metall, Mangan genannt, mit Sauerstoff dar und zwar enthält dieselbe in einem Molecül 1 At. Mangan und 2 At. Sauerstoff:

1 At. Mangan	$Mn =$	55 Gewthle.
2 At. Sauerstoff	$O_2 = 16.2 =$	32 „
1 Mol.	$MnO_2 =$	87 Gewthle.

Beim Glühen wird aber nur ein Theil des darin enthaltenen Sauerstoffs entbunden, während ein anderer Theil mit dem Mangan in Verbindung bleibt. Der frei werdende Sauerstoff ist jedoch nicht völlig rein, es sind ihm geringe Mengen eines anderen Gases, Kohlensäure, beigemischt, welche gleichfalls in dem angewandten Mineral enthalten ist und beim Glühen in Freiheit gesetzt wird. Die zurückbleibende sauerstoffärmere Verbindung des Mangans ist Manganoxydoxydul $= Mn_3O_4 = MnO, Mn_2O_3$. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{3\,MnO_2}_{\substack{\text{3 Mol. Mangansuperoxyd} \\ \text{(Braunstein)} \\ \text{87.3 Gewthle.} = \text{261 Gewthle.}}} = \underbrace{Mn_3O_4}_{\substack{\text{Manganoxydoxydul} \\ \text{229 Gewthle.}}} + \underbrace{2\,O}_{\substack{\text{2 At. Sauerstoff} \\ \text{32 Gewthle.}}}$$

2) Darstellung zu technischen Zwecken. a) Verfahren v. Mallet.

Die hier vorgeführten Methoden zur Sauerstoffgewinnung, welchen sich noch viele andere an die Seite stellen liessen, finden nur im chemischen Laboratorium Anwendung. Um Sauerstoff im Grossen, zu technischen Zwecken, zu bereiten, schlägt man andere Wege ein. So hat **Mallet** ein Verfahren angegeben, um den Sauerstoff unmittelbar aus der atmosphärischen Luft darzustellen; dasselbe gründet sich darauf, dass der Sauerstoff sich in grösserer Menge in Wasser löst als der Stickstoff. Presst man atmosphärische Luft in Wasser, lässt das nicht absorbirte Gas entweichen, entzieht das absorbirte Gas dem Wasser durch Verminderung des Druckes, presst dieses wiederum in Wasser und wiederholt diesen Vorgang etwa achtmal, so erhält man schliesslich einen Sauerstoff, dem nur noch 2,5 bis 3 Proc. Stickstoff beigemischt sind.

b) v. Tessié du Motay.

Wenn man mangansaures Kali mit Wasserdampf erhitzt, so giebt es Sauerstoff ab, während Aetzkali und ein niederes Oxyd des Mangans zurückbleiben. Werden diese trocken an der Luft erhitzt, so wird wiederum Sauerstoff aufgenommen und mangansaures Kali rückgebildet. Dieses Verhalten liegt dem Verfahren von **Tessié du Motay** zur Sauerstoffgewinnung im Grossen zu Grunde.

c) v. Boussingault.

Analog dem Verhalten eines Gemenges von Aetzkali und Manganoxyd ist das des Aetzbaryts für sich: Beim Glühen an der Luft verwandelt sich derselbe in Baryumsuperoxyd und dieser giebt bei noch höherer Temperatur den aufgenommenen Sauerstoff wiederum ab, wodurch wieder Aetzbaryt entsteht, welcher aufs Neue in Baryumsuper-

oxyd übergeführt werden kann u. s. w. Nach und nach verliert jedoch der Aetzbaryt die Fähigkeit der Sauerstoffaufnahme.

d) von H. Deville.

Das von Deville vorgeschlagene Verfahren gründet sich auf das Verhalten der Schwefelsäure, in der Glühhitze in Wasser, Sauerstoff und schweflige Säure zerlegt zu werden. Die frei werdenden Gase leitet man in Coaksschachte, durch welche Wasser rieselt; die schweflige Säure löst sich in demselben und kann wieder zur Schwefelsäurefabrikation verwendet werden, während der Sauerstoff zum grössten Theil unabsorbirt hindurchstreicht und in geeigneter Weise aufgefangen wird.

Verhalten zu anderen Elementen.

Der Sauerstoff verbindet sich mit allen anderen Elementen, das Fluor ausgenommen. Die chemische Vereinigung erfolgt bei einigen Elementen schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei den meisten aber ist eine Erhöhung derselben nothwendig. Den Vorgang der Vereinigung der Körper mit Sauerstoff heisst man Oxydation, den mit Sauerstoff verbundenen Körper oxydirt, die Sauerstoffverbindung selbst ein Oxyd. Manche Körper vermögen sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen zu verbinden; diese verschiedenen Verbindungsverhältnisse fasst man dann als Oxydationsstufen zusammen. Die niederste Oxydationsstufe heisst, wenn sie eine salzfähige Basis darstellt, Oxydul, wenn dieses nicht der Fall ist, Suboxyd; die Zahl der Suboxyde ist indess sehr gering. Die nächst höhere Oxydationsstufe heisst meist Oxyd, wohl auch Sesquioxyd, wenn das Atomverhältniss von Metall und Sauerstoff durch die Zahlen 2:3 ausgedrückt wird. Auf die Oxyde und Sesquioxyde folgen die Superoxyde; diese sind keine salzfähigen Basen und geben einen Theil ihres Sauerstoffs in der Hitze ab. Beispiele von den genannten Oxydationsstufen liefern uns die Sauerstoffverbindungen des Mangans; seine unterste Oxydationsstufe heisst Manganoxydul, MnO, hierauf folgt das Manganoxyd oder -sesquioxyd, Mn_2O_3, und diesem schliesst sich an das Mangansuperoxyd, MnO_2. Sind noch höhere Oxydationsstufen vorhanden, so besitzen diese den Charakter von Säuren; vom Mangan sind auch solche bekannt, nämlich eine Mangansäure und eine Uebermangansäure. Eine andere, in der Gegenwart sehr in Anwendung kommende und sehr praktische Bezeichnungsweise ist die, dass man das Verhältniss der Sauerstoffatome, welches zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen besteht, durch das entsprechende griechische Zahlwort andeutet. So spricht man von Mon-, Di-, Trioxyden u. s. f.

Oxydation.

Oxydationsstufen.

Nomenclatur der Metalloxyde.

Verbrennung.

Der Act der chemischen Verbindung vieler Körper mit Sauerstoff ist von Licht- und Wärmeentwickelung begleitet und dies heisst dann Verbrennung. Das, was wir im gewöhnlichen Leben als Verbrennung bezeichnen, ist die chemische Vereinigung des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs mit den Elementen des Brennmaterials. Verbrennung in der Luft und im Sauerstoffgase kann daher definirt werden als eine Oxydation unter Licht- und Wärmeentwickelung. Die Verbrennung ist also keineswegs, wie der Laie zu glauben geneigt ist, eine Vernichtung des

Verbrennungstheorie.

Körpers, sondern derselbe nimmt sogar, indem er verbrennt, an Gewicht zu und zwar genau um so viel, als der Sauerstoff beträgt, den er aufnimmt. Wenn ein Stück Phosphor im Sauerstoffgase verbrannt wird, so bildet sich eine weisse, schneeähnliche Masse, diese ist das Verbrennungsproduct des Phosphors (Phosphorpentoxyd). Hat man das Stück Phosphor vor der Verbrennung gewogen und man sammelt das durch die Verbrennung gebildete Phosphorpentoxyd und wägt es ebenfalls, so findet man, dass das Gewicht des letzteren grösser ist als das des Phosphors; zugleich ist aber von dem Sauerstoff, in welchem die Verbrennung stattfand, ein Theil verschwunden. Das Gewicht dieses verschwundenen Sauerstoffs ist aber genau gleich der Gewichtszunahme, welche das Phosphorpentoxyd gegenüber dem zur Verbrennung verwendeten Phosphor zeigt. Auf gleiche Weise kann man finden, dass, wenn Eisendraht im Sauerstoffgase verbrannt wird, das Gewicht der dabei abschmelzenden schwarzgrauen Kugeln, des Eisenoxyds, gleich ist dem Gewichte des Drahtes und dem Gewichte des verschwundenen Sauerstoffgases. Wenn das Factum, dass jeder Körper durch die Verbrennung an Gewicht zunimmt, bei den gewöhnlichen, dem Laien geläufigen Verbrennungen, wie des Oels in unseren Lampen, des Talges und des Wachses in unseren Kerzen, des Holzes im Ofen, oder einer Cigarre, nicht zur deutlichen Anschauung gelangt, so rührt dies davon her, weil die durch die Vereinigung des Sauerstoffs mit den Elementen des Oels, Talges, Holzes, Wachses etc. gebildeten Verbrennungsproducte alle gasiger Art sind, daher sich in der Luft fast unbemerkt vertheilen und so der Wahrnehmung entgehen. Wir verdanken Kolbe ein sinnreich erdachtes Experiment, durch welches die Fixirung und gleichzeitige Wägung der Verbrennungsproducte ermöglicht wird. Durch diesen Versuch werden zwei hochwichtige Thatsachen zur objectiven, d. i. sinnlich gewissen Anschauung gebracht: 1) dass die Körper durch die Verbrennung nicht vernichtet werden; 2) dass das Verbrennungsproduct gerade so viel an Gewicht zugenommen hat, als Sauerstoff zur Unterhaltung der Verbrennung nothwendig war. Es erscheint selbstverständlich, dass durch logische Ableitung aus dem willkürlich erdachten Begriff der Substanz, so wie dieser den speculativen Philosophen geläufig ist, eine solche Deutlichkeit und Gewissheit niemals bewirkt werden kann. (*Bezüglich dieser bloss formalen Demonstration vergleiche die „Kritik der reinen Vernunft“ von Kant; in der Hartenstein'schen Ausgabe, Leipzig 1853, S. 180, besonders S. 183.*)

Entzündungs- und Verbrennungstemperatur.

Damit ein Körper sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwickelung chemisch vereinige, d. h. verbrenne, muss er in der Regel bis zu einem gewissen Grade erhitzt werden. Der Grad dieser Erhitzung heisst Entzündungstemperatur und ist bei den verschiedenen Körpern verschieden; die bei der Verbrennung frei werdenden Wärmemengen bilden die Verbrennungstemperatur; auch diese ist bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden; im Allgemeinen ist sie viel

höher als die Entzündungstemperatur. Es genügt daher in der Regel, einen Körper anzuzünden, bei genügendem Luftzutritt geht dann die Verbrennung von selbst weiter. Werden einem brennenden Körper die durch seine Verbrennung erzeugten Wärmemengen so rasch entzogen, dass seine Temperatur unter den zur Entzündung erforderlichen Wärmegrad herabgeht, so erlischt derselbe; so erlischt eine glühende Kohle, wenn man sie auf eine Metallplatte legt, brennendes Holz, welches mit Wasser übergossen wird, so erlöschen Kerzenflammen, wenn sie mit Kupferdrahtspiralen umgeben werden, Gasflammen, wenn sie durch ein feinmaschiges Metalldrahtgewebe treten. Es ist klar, dass die Verbrennung gleichfalls aufgehoben wird, wenn die Zufuhr von Luft oder Sauerstoff eine gänzliche Unterbrechung erleidet oder eine unzureichende wird.

Auslöschen.

Die Verbrennung in der atmosphärischen Luft ist nach dem Obigen von der im Sauerstoffgase nicht wesentlich verschieden, nur ist im letzteren der Vorgang ein beschleunigter, die Licht- und Wärmeentwickelung also in denselben Zeiteinheiten eine glänzendere und intensivere. Der Grund hiervon ist, dass die atmosphärische Luft neben Sauerstoff noch ein indifferentes Gas enthält, welches die Verbrennung nicht unterhält und so gewissermaassen als Verdünnungsmittel des ersteren wirkt.

Wenn man sagt: Verbrennung ist Oxydation unter Licht- und Wärmeentwickelung, so bezieht sich das nur auf die Verbrennung im Sauerstoffgase und in der atmosphärischen Luft. Wir werden später Elemente kennen lernen, welche gleichfalls die Eigenschaft haben, sich unter Licht- und Wärmeentwickelung chemisch zu vereinigen. Diese Thatsache wird uns später veranlassen, den Begriff der Verbrennung entsprechend zu erweitern.

Verbrennung überhaupt.

Wie nicht jede Verbrennung eine Oxydation ist, so ist nicht jede Oxydation eine Verbrennung. Die Vereinigung der Körper mit Sauerstoff kann nämlich auch so langsam erfolgen, dass die dabei frei werdenden Wärmemengen nicht beobachtet werden können; so verbindet sich das Eisen schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff, ähnlich verhalten sich Phosphor, Kalium und andere Stoffe. Die hierbei gebildeten Oxydationsstufen sind in der Regel niederere, wie die durch Verbrennung entstehenden.

Erstreckt sich eine solche langsame Oxydation auf organische Körper, insbesondere auf Holz, Leinwand und verwandte Stoffe, so bezeichnet man diesen Vorgang als Verwesung. Zum Eintritt und zur Vollendung derselben sind Feuchtigkeit und angemessene Temperatur nothwendig; Eiseskälte und Austrocknen heben alle Verwesungsprocesse auf; Hand in Hand mit ihnen gehen Fäulniss- und Gährungsvorgänge, so dass die Begriffe Fäulniss, Verwesung, Gährung sich nicht ganz scharf von einander trennen lassen. Eine praktische Anwendung findet die Verwesung in der Rasenbleiche. Wir werden später sehen, dass die

Verwesung.

Bildung salpetersaurer Salze in der Natur gleichfalls als ein Verwesungsprocess aufgefasst werden muss.

Selbstentzündung.

Unter besonderen Umständen können bei der Verwesung so grosse Wärmemengen auftreten, dass die derselben unterliegenden Stoffe in Flammen ausbrechen; so entzünden sich mit Oel getränkte Baumwollabfälle und wollene Lumpen häufig von selbst; dasselbe kann bei Heu eintreten, welches nass eingebracht wird. Auch Steinkohlen, welche in grossen Haufen an der Luft liegen, vermögen sich von selbst zu entzünden. Dagegen ist die Selbstentzündung und Verbrennung von dem Alkoholgenusse unmässig ergebenen Menschen in den Bereich der Fabel zu verweisen. (Liebig.)

Grosse Hitze bei der Verbrennung in reinem Sauerstoff.

Die Verbrennung der Körper in reinem Sauerstoffgase ist von so starker Wärmeentwickelung begleitet, dass durch dieselbe Stoffe, welche im heftigsten Gebläsefeuer nicht schmelzen, wie Platin und Quarz, mit Leichtigkeit zum Schmelzen gebracht werden können.

Athmungsprocess der Thiere.

Wie der Sauerstoff die unerlässliche Bedingung für die in der Luft vor sich gehenden Verbrennungsprocesse ist, so auch die für das Leben der Thiere und Menschen. Wie schon angedeutet, ist er derjenige Bestandtheil der atmosphärischen Luft, auf dessen Kosten sich der Athmungsprocess vollzieht. Das aus dem Körper zurückkehrende Blut wird von der rechten Herzhälfte, der rechten Vor- und Herzkammer, aufgenommen und in die Lunge getrieben. Die eigenthümliche Beschaffenheit der Lunge ermöglicht es, dass eine ungeheure Oberfläche des Blutes durch die Wände der Luftzellen mit der darin enthaltenen, eingeathmeten Luft in Berührung kommt. Nunmehr geht eine mächtige, äusserlich durch einen Farbwechsel charakterisirte Umänderung des Blutes vor sich: die schwarzrothe Farbe des venösen Blutes verwandelt sich in die hochrothe des arteriellen. Der chemisch-physikalische Vorgang beruht darin, dass die rothen Blutkörperchen und das Blutserum die Kohlensäure, welche sie bei dem Kreislaufe des Blutes durch den ganzen Körper aufgenommen haben, durch die Wandung der Lungenbläschen hindurch an die darin enthaltene atmosphärische Luft abgeben und aus dieser ein entsprechendes Volumen von Sauerstoff aufnehmen, welcher von den rothen Blutkörperchen absorbirt wird. Das auf diese Weise mit frischem Sauerstoff beladene Blut kehrt zu der linken Vor- und Herzkammer zurück und tritt von da aus den sogenannten grossen Kreislauf durch den ganzen Körper an; es ist nunmehr wiederum in den Stand gesetzt, den Geweben den zu ihrer Thätigkeit nothwendigen Sauerstoff zuzuführen, beziehentlich die langsame Verbrennung derselben weiter zu unterhalten. Die Athmung ist somit gleichfalls ein langsamer Verbrennungsprocess, der durch den ganzen Körper hindurch stattfindet, während die Lungen den Austausch von Kohlensäure und Sauerstoff vermitteln. Wie jede Verbrennung von einer entsprechenden Wärmeentwickelung begleitet ist, so auch die Athmung: sie ist die Quelle der thierischen Wärme.

Athmungs- und Assimilationsprocesse der Pflanze.

Da nun der Sauerstoff für das Leben der Thiere unentbehrlich ist und nicht allein durch die Thiere, sondern auch durch die unzähligen, in jedem Augenblick auf der Erde vor sich gehenden Verbrennungsprocesse der Luft fort und fort Sauerstoff entzogen wird, so sollte man glauben, es müsste die Sauerstoffverarmung schliesslich bis zu einem Punkte gedeihen, bei welchem die Respiration bedroht würde. Wir werden später sehen, dass dieser Schluss irrig ist und dass die Luft eine fast gleich bleibende Zusammensetzung bewahrt, weil die Pflanzen zur Luft in einer Wechselbeziehung stehen, welche derjenigen der Thiere zum Theil entgegengesetzt ist. Die Pflanzen nehmen zwar ebenfalls Luft auf; während aber die Thiere letzterer einen Theil ihres Sauerstoffs entziehen und dafür Kohlensäure an die Luft abgeben, findet im Pflanzenkörper auch eine Aufnahme und Zerlegung der Kohlensäure statt: der Kohlenstoff wird in organische Verbindungen übergeführt und so Bestandtheil des Pflanzenleibes, während der Sauerstoff derselben zum grösseren Theil an die Atmosphäre zurückgegeben wird. Indess wäre es falsch, aus diesem Verhalten zu schliessen, dass die Pflanze zur Unterhaltung ihres Stoffwechsels gar keines Sauerstoffs bedürfe; sie nimmt so gut Sauerstoff auf wie das Thier und athmet Kohlensäure aus: nur ihr Assimilationsprocess beruht auf der Aufnahme von Kohlensäure, Wasser etc., auf der Aneignung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes derselben in Form organischer Verbindungen und auf der Abgabe von Sauerstoff. Dieser Vorgang findet besonders in den chlorophyllhaltigen Zellen der Blätter und unter dem Einflusse des Sonnenlichtes statt. Die eigentliche Athmung dagegen ist wie die der Thiere an den Verbrauch von Sauerstoff geknüpft, hat eine Production von Kohlensäure zur Folge und ist mit einem Verluste an assimilirter Substanz verbunden; jedoch herrscht bei der Pflanze die Assimilation vor, findet nur in den chlorophyllhaltigen Organen und unter der Einwirkung des Sonnenlichtes statt, während der Stoffwechsel in sämmtlichen Organen und auch im Finstern erfolgt. (Sachs.)

Der Sauerstoff als brennender Körper.

Man pflegt den Sauerstoff als den die Verbrennung unterhaltenden und bedingenden Körper anzusehen, während die Stoffe, welche verbrennen, als brennbare ihm gegenüber gestellt werden. Diese Unterscheidung rührt jedoch nur davon her, dass bei der gewöhnlichen Verbrennung der Sauerstoff an den brennbaren Körper von aussen herantritt und er somit als derjenige erscheint, welcher die Verbrennung unterhält; denn sowie man seine Zuführung unterbricht, hört die Verbrennung auf, wenn auch die anderen Bedingungen zur Fortdauer derselben noch gegeben sind. Indess ist die Trennung, welche man zwischen der Fähigkeit, zu verbrennen, und der Fähigkeit, die Verbrennung zu unterhalten, macht, nur als eine relative anzusehen. Denn da die Verbrennung ein Act ist, der mindestens zwei Stoffe voraussetzt, da ferner beide Stoffe durch die Verbrennung ihre vorher besessenen Eigenthümlichkeiten verlieren und in dem verbrannten Körper chemisch vereinigt sind, so ist

klar, dass auch beide verbrannt wurden. Als der die Verbrennung unterhaltende Körper muss demnach immer derjenige erscheinen, welcher die Atmosphäre des Raumes bildet, in dem die Verbrennung erfolgt. Wenn Wasserstoff, aus einer engen Oeffnung strömend, in einer Atmosphäre von Sauerstoff entzündet wird, so erscheint jener als der verbrennende, dieser als der die Verbrennung unterhaltende Theil; ändert man aber den Versuch in der Weise ab, dass ausströmender Sauerstoff in einer Atmosphäre von Wasserstoff entzündet wird, so erscheint das Verhalten umgekehrt: der Sauerstoff verbrennt und der Wasserstoff unterhält die Verbrennung. Die Ausführung dieses Versuches erfordert besondere Vorsichtsmaassregeln.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Mit vollem Rechte stellt man den Sauerstoff an die Spitze der Elemente; er verdient diese hervorragende Stelle nicht bloss in Bezug auf die überaus wichtige Rolle, welche ihm im Haushalte der Natur zukommt, sondern auch in Bezug auf den Einfluss, den die Erkenntniss dieser Rolle auf die Entwickelung unseres chemischen Denkens geübt hat. Der Sauerstoff wurde im Jahre 1774 von Priestley (geb. 1733 zu Fieldheat, einem Dorfe in Yorkshire, gest. 1804 in Northumberland in Amerika) durch Erhitzen des rothen Quecksilberoxyds und unabhängig von ihm noch in demselben Jahre von Scheele (geb. 1742 zu Stralsund, gest. 1786 zu Köping in Schweden) durch Erhitzen von Braunstein mit Schwefelsäure erhalten. Priestley beobachtete, dass das von ihm erhaltene Gas die Verbrennung ungemein befördere, und Scheele erkannte sogar, dass es in der Atmosphäre enthalten sei und denjenigen Bestandtheil darin bilde, welcher bei der Verbrennung, beim Athmen und bei der Einwirkung von Schwefelleber daraus verschwinde. Alle diese Beobachtungen, welche mit ähnlichen von Jean Rey 1630, von Hooke 1665, Majow 1669, von Bayen 1774 und Anderen gemachten übereinstimmten, waren jedoch nicht im Stande, Priestley und Scheele über den wirklichen Charakter und die weittragende Bedeutung des von ihnen entdeckten Stoffes völlig aufzuklären; beide Forscher waren nämlich überzeugte Anhänger der sogenannten Phlogistontheorie, welche die Chemiker Becher und Stahl zu Urhebern hatte. Das Princip der Phlogistontheorie war, dass alle brennbaren Körper eine gemeinsame Materie, das Phlogiston, enthielten, welche ihnen die Eigenschaft der Verbrennlichkeit mittheile. Die Feuererscheinung wurde als bedingt durch die rasche wirbelnde Bewegung, mit welcher die Abscheidung des Phlogistons vor sich ging, angesehen. Was bei der Verbrennung zurückblieb, war in dem ursprünglichen Körper mit Phlogiston verbunden, so Phosphorpentoxyd im Phosphor, Schwefelsäure im Schwefel, Metalloxyd (Metallkalk) in den Metallen. Erhitzt man einen Körper, der reich an Phlogiston ist, mit einem solchen, der gar keines enthält, so wird Phlogiston an diesen übertragen, wodurch er zu einer verbrennlichen Substanz wird. Auf diese Weise erklärte man die Ueberführung der Metallkalke in Metalle durch Erhitzen mittelst Kohle. Die Phlogistontheorie hatte den Vorzug, dass eine grosse Anzahl chemischer Vorgänge unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt gebracht und daraus abgeleitet, d. i. erklärt wurde; „noch nie waren chemische Erklärungen mit solcher Klarheit und mit solcher überzeugenden Einfachheit gegeben worden.“ (H. Kopp, Entwickelung der Chemie in der neueren Zeit S. 47.) In sich war die Theorie zudem vollkommen logisch. Eine wesentliche Thatsache hatte aber Stahl, obwohl er sie sehr wohl kannte, in Berücksichtigung zu ziehen vergessen; er hatte übersehen, dass die Metalle, welche beim Verkalken Phlogiston

verlieren sollen, trotzdem an Gewicht zunehmen; dieser eine Punkt machte die formell vollendete Theorie unhaltbar. Indess darf dieses Uebersehen nicht Wunder nehmen und den phlogistischen Chemikern nicht zum besonderen Vorwurf angerechnet werden; man muss bedenken, dass man vor Black (geb. 1728 zu Bordeaux, gest. 1799 zu Edinburg) und Lavoisier (geb. 1743 zu Paris, enthauptet daselbst 1794) nur das zu wägen vermochte, was bei einer Verbrennung zurückblieb, d. h. was feuerbeständig war, und dass man demnach bei allen anderen Verbrennungen, bei welchen gasförmige Verbindungen gebildet werden, den Körper scheinbar leichter, wo nicht gar verschwinden sah.

Vor Lavoisier wurden die quantitativen Verhältnisse, welche sich bei der chemischen Vereinigung, insbesondere bei der Verbrennung, beobachten lassen, zwar nicht völlig übersehen, aber doch nicht so gewürdigt, wie sie es verdienten; sie wurden nur gelegentlich hervorgehoben, ja sogar vielfach als unwesentlich betrachtet. Lavoisier war der erste, der bei allen seinen Versuchen die Wage zu Rathe zog und vermittelst der durch sie erhaltenen Ergebnisse seine Schlüsse auf ihre Richtigkeit prüfte. Darin, in der Einführung der quantitativen Betrachtungsweise, liegt Lavoisier's Epoche machende Bedeutung. Seine rein chemischen Arbeiten beginnen mit 1768, die für die Reform der Verbrennungstheorie mit 1772. In diesem Jahre legte Lavoisier der Akademie eine Note vor, in der er angab, dass sowohl bei der Verkalkung der Metalle, wie bei der Verbrennung von Phosphor und Schwefel eine Gewichtszunahme stattfinde und dass diese von der Absorption einer grossen Menge Luft herrühre. 1774 wiederholte Lavoisier einen Versuch, der $1\frac{1}{2}$ Jahrhunderte früher von einem gewissen Brun, Apotheker zu Bergerac, und dann von Jean Rey und R. Boyle gemacht worden war. Lavoisier füllte in eine Retorte eine bestimmte Menge Zinn, schloss dieselbe hermetisch und wog das Ganze. Das Zinn wurde geschmolzen und oxydirte sich; das Gewicht des Apparates zeigte sich unverändert; aber beim Oeffnen desselben drang Luft ein und nun ergab eine zweite Wägung eine Gewichtszunahme. Eine Wägung des Zinns ergab weiter, dass seine Gewichtszunahme beim Verkalken gerade diesen Ueberschuss ausmachte. Der Versuch bewies somit klar, dass das Zinn beim Verkalken eine Gewichtszunahme erfährt, die von absorbirter Luft herrührt. Noch in demselben Jahre lernte Lavoisier Priestley kennen, der zu dieser Zeit in Paris weilte, und dieser machte ihn mit dem kurz zuvor entdeckten Sauerstoffgas bekannt. Die Entdeckung vermochte Lavoisier sofort in ihrem ganzen Umfange zu würdigen; in einer 1775 erschienenen Abhandlung suchte Lavoisier zu zeigen, dass das Sauerstoffgas zur Verbrennung unerlässlich sei und die nothwendige Bedingung des Verbrennungsprocesses ausmache. Die fixe Luft (Kohlensäure) erkannte er als aus Kohlenstoff und Sauerstoff zusammengesetzt; in Verfolg dieser Ansicht stellte Lavoisier Untersuchungen über die Verbrennlichkeit des Diamants an; er zeigte, dass bei seiner Verbrennung nur fixe Luft gebildet werde und dass ganz dasselbe entstehe, wenn statt des Diamants Holzkohle verbrannt werde. 1777 dehnte Lavoisier seine Verbrennungstheorie auch auf solche Fälle aus, wo die Körper bei ihrer Verbrennung gasförmige Producte bilden. Er zeigte, dass bei Verbrennung von Kerzen gleichfalls Sauerstoff verzehrt und fixe Luft gebildet werde; dass, wenn die Verbrennung in atmosphärischer Luft vorgenommen werde, nur ein Theil von dieser sich in fixe Luft verwandle, während der andere Bestandtheil der Luft, der Stickstoff, unverändert bleibe. In den nun folgenden Jahren beschäftigte Lavoisier sich eingehender mit der Untersuchung der Schwefel-, Salpeter- und Phosphorsäure; da er den Sauerstoff als den gemeinsamen Bestandtheil derselben erkannte, so betrachtete er ihn als

das acidificirende Princip und belegte ihn mit dem Namen Oxygenium (von ὀξύς, sauer, und γεννάω, erzeugen). 1782 bis 1783 wandte sich Lavoisier wieder der Untersuchung der Metalloxyde und dann des Wassers zu. Um 1785 stand seine Theorie in ihren Grundzügen vollendet da und von dieser Zeit begannen einzelne Chemiker sich ihm anzuschliessen.

Lavoisier war ohne Zweifel einer der ausgezeichnetsten chemischen Denker aller Zeiten; der von ihm inaugurirten Richtung, der quantitativen Forschungs- und Betrachtungsweise, gehören auch wir zum grössten Theile noch an. „Kein Chemiker" — sagt H. Kopp in seinem classischen Werke — „hat die Summe von Kenntnissen, welche ihm zugekommen war, so vermehrt, keiner die Wissenschaft, wie sie ihm seine Vorgänger vorgearbeitet hatten, mit einer so veredelten und ausgedehnten Richtung befruchtet an seine Nachfolger überliefert, als Lavoisier; und die Ansichten keines Chemikers der neueren Zeit haben so lange unbestritten in der Wissenschaft geherrscht, und sind grösstentheils noch angenommen, wie die Lavoisier's." (Geschichte der Chemie in vier Bänden, 1843 bis 1847; Bd. I, S. 313.) Jedoch war Lavoisier nicht frei von Fehlern; meist überging er, obgleich ausgezeichnet bewandert in der Entwickelungsgeschichte seiner Wissenschaft, die Entdeckungen seiner nächsten Vorgänger mit Stillschweigen, wenn er dieselben Gegenstände bearbeitete und seine Resultate mit denen jener ganz oder theilweise übereinstimmten. Selbst die Entdeckung des Sauerstoffs suchte Lavoisier sich anzueignen; bei Beschreibung seiner Versuche erwähnt er Priestley's und seiner Mittheilung an ihn mit keiner Silbe; erst später gestand Lavoisier dem englischen Chemiker nur die Gleichzeitigkeit der Entdeckung zu.

Chemische Technik und Experimente.

Erst sehr spät wurden die Gase Gegenstand der experimentellen Forschung und sehr lange dauerte es, bis man nur an die Existenz von Gasen glaubte, die von der gewöhnlichen Luft verschieden seien. Der Grund hiervon ist ohne Zweifel in den Schwierigkeiten zu suchen, die sich der Reindarstellung und Auffangung der Gase entgegenstellen. Van Helmont (geb. 1577 zu Brüssel, gest. 1644 auf dem Gute Vilvorde bei Brüssel) war der erste, welcher den Namen Gas zur Bezeichnung der elastischen Flüssigkeiten in Anwendung brachte; woher er das Wort genommen, weiss man nicht. Vorrichtungen, um die Gase, deren Existenz er beobachtete, aufzufangen, erdachte van Helmont nicht; solche, jedoch sehr primitiver Art und nur geeignet für Gase, die aus Flüssigkeiten entwickelt werden können, verdankt man erst dem verdienstvollen Robert Boyle (geb. 1627 zu Youghall in der Grafschaft Munster in Irland, gest. 1691 in London). Wesentliche Verdienste um die chemische Technik erwarb sich nach ihm Stephan Hales; er erdachte einen Apparat, der es ermöglichte, die Gase gesondert zu entwickeln und aufzubewahren; dies war ein Fortschritt von weittragender Bedeutung. Als der eigentliche Erfinder der sogenannten pneumatischen Wanne ist jedoch Priestley anzusehen; er brachte zuerst die Brücke in Anwendung, um die mit Gas zu füllenden Gefässe darauf zu stellen. Im Wesentlichen ist die heute noch in Anwendung kommende pneumatische Wanne so construirt, wie sie Priestley hergestellt hatte.

Die pneumatische Wanne ist ein wannenartiges Gefäss von Glas, Porcellan, Blech oder Holz, welches mit Blei ausgelegt ist; ungefähr am Anfange des oberen Drittheils, vom Boden an gerechnet, befinden sich zwei Falze, in welche ein mit mehreren Löchern versehenes Blechstück eingeschoben und so gehalten wird; dies bildet die sogenannte Brücke. Um Gase aufzufangen, verfährt man

folgendermaassen: Die hierzu bestimmten Cylinder oder Glasflaschen werden bis zum Rande mit der Sperrflüssigkeit gefüllt, hierauf mit dem Ballen der Hand oder mit einer Glasplatte so verschlossen, dass keine Luftblase zwischen dem Niveau der Flüssigkeit und dem Verschlusse vorhanden bleibt, dann umgekehrt und die nach unten gerichtete Mündung in die Sperrflüssigkeit der pneumatischen Wanne rasch eingesenkt; dort zieht man die verschliessende Hand oder Glasplatte weg und stellt das Gefäss über eine passende Oeffnung der Brücke, welche selbstverständlich so weit mit Wasser bedeckt sein muss, dass die äussere Luft keinen Zutritt zum Gefässe findet. Gestattet es die Tiefe der Wanne, so empfiehlt es sich, die Gefässe in dieser selbst, mit der Mündung nach oben gerichtet, zu füllen, sie dort, ohne sie aus der Flüssigkeit zu nehmen, umzukehren und auf die Brücke zu heben. Ist Alles gut vorgerichtet und die Gasentwickelung gehörig im Gange, so führt man das Gasleitungsrohr oder den Schlauch unter die Oeffnung oder unter den Ausschnitt der Brücke, über

Fig. 1.



welchem das mit Wasser gefüllte Gefäss steht; vermöge seiner geringen specifischen Schwere steigt das Gas in Blasen in dem Gefässe auf, während das Wasser in demselben Maasse sich in die Wanne entleert; während der Füllung mit Gas muss das Gefäss mit der Hand oder durch eine Vorrichtung festgehalten werden. Will man ein Gas vollkommen rein auffangen, so muss man die ersten Portionen des sich entwickelnden Gases so lange entweichen lassen, bis sämmtliche in dem Entwickelungsgefässe enthaltene atmosphärische Luft mit entwichen ist. Beim Auffangen des Sauerstoffgases darf dieser Zeitpunkt als erreicht angesehen werden, wenn ein vor die Mündung des Gasleitungsrohres gehaltenes glimmendes Hölzchen sich plötzlich entflammt.

Darstellung von Sauerstoff: a) aus Quecksilberoxyd.

Zur Darstellung von Sauerstoffgas aus rothem Quecksilberoxyd dient zweckmässig der Apparat Fig. 1.

Man bringt das Quecksilberoxyd in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist und an deren anderem vermittelst eines gut schliessenden Korkes eine Röhre eingesetzt wird, welche, gleichfalls luftdicht, mit der doppelt tubulirten Vorlage in Verbindung steht; von dem zweiten Tubulus derselben führt die luftdicht eingesetzte Gasleitungsröhre *c* ab. Da es sich bei der Bereitung von Sauerstoff aus Quecksilberoxyd nur um Herstellung geringer Mengen handelt, so ist hier die pneumatische Wanne durch eine einfache Schale ersetzt, auf deren Boden ein ausgeschnittener Korkstopfen, Fig. 2, vermittelst Siegellack gekittet ist; dieser ersetzt zweckdienlich die Brücke. Die Entwickelungsröhre wird durch glühende Kohlen anfangs

Fig. 2.



mässig, dann aber sehr stark erhitzt; statt dieser Vorrichtung kann zur Erhitzung auch ein Gasofen benutzt werden, wie er in der organischen Elementaranalyse Verwendung findet. Sowie die Zersetzung des Oxydes beginnt, entwickelt sich der Sauerstoff gasförmig, geht durch das Wasser der Schale und sammelt sich im Cylinder an; das metallische Quecksilber verdichtet sich in der Vorlage. Statt die Entwickelungsröhre in der angegebenen Weise mit der Vorlage zu verbinden, kann man sie auch, wie *d* zeigt, ausziehen und das ausgezogene offene Ende luftdicht der Vorlage *b* anfügen.

Wegen seines hohen Preises eignet sich das Quecksilberoxyd zur Darstellung grösserer Mengen von Sauerstoff nicht, sondern dient meist nur zu Vorlesungsexperimenten; zu solchen genügt eine Menge von 3 bis 5 dg Quecksilberoxyd.

b) aus chlorsaurem Kali.

Reichliche Mengen von Sauerstoff erhält man aus chlorsaurem Kali, und bei den gegenwärtigen Preisen dieses im Handel vorkommenden Salzes, ziemlich wohlfeil. Zur Darstellung in kleinem Maassstabe eignet sich der Apparat Fig. 3, dessen Einrichtung nach Obigem ohne weitere Erläuterung verständlich sein wird.

Fig. 3.



Das zu verwendende chlorsaure Kali mischt man am besten ungefähr mit einer gleichen Gewichtsmenge von feingepulvertem Braunstein, Kupferoxyd, Eisenoxyd oder auch reinem Sand und füllt das Gemenge in die Retorte ein; dieser Zusatz hat den Vortheil, dass die Entwickelung des Sauerstoffs leichter, regelmässiger und bei niederer Temperatur erfolgt; die Retorte soll von schwer schmelzbarem Glase sein. Die Erhitzung darf nur allmälig gesteigert werden und muss, wenn die Entwickelung zu stürmisch erfolgt, entsprechend gemässigt werden. Handelt es sich um die Darstellung grösserer Mengen, so bringt man die in Fig. 4 abgebildete gusseiserne Retorte in Anwendung.

Dieselbe besteht aus zwei Halbkugeln, welche mittelst kleiner Schrauben dicht auf einander gezogen werden können; ausserdem wird noch ein Thonkitt angewendet, um einen völligen Verschluss an den Berührungsflächen herzustellen. Soll der Apparat zur Herstellung von Sauerstoff Verwendung finden, so füllt man die untere Halbkugel höchstens bis zur Hälfte mit einem der obigen Gemenge, am besten aus Braunstein und chlorsaurem Kali bestehend, an. Die Waschflasche *b* enthält verdünnte Kalilauge, um die Kohlensäure zu

absorbiren, die bei Anwendung von Braunstein aus diesem sich entwickelt und so den Sauerstoff verunreinigt. Die Erwärmung wird durch eine Gaslampe mit drei Brennern bewirkt. Es ist **besonders darauf zu achten**, dass der zur Mischung mit chlorsaurem Kali verwendete Braunstein thunlichst rein sei, besonders **keine organischen Stoffe, Steinkohlenpulver** oder **Grauspiessglanzerz** enthalte, indem sonst **sehr gefährliche Explosionen** eintreten würden. Statt der eisernen Retorten können übrigens auch

Fig. 4.



Fig. 5.



die schmiedeeisernen Flaschen, in welchen das Quecksilber versendet wird, zur Sauerstoffgasbereitung Anwendung finden. In neuester Zeit werden vielfach conisch geformte Retorten aus Kupfer mit abschraubbarer Messingkapsel und messingenem Gasrohr, Fig. 5, angefertigt, die zur Sauerstoffgasbereitung sehr bequem sind.

Wegen der verhältnissmässig grossen Billigkeit des chlorsauren Kalis wendet man zur Darstellung des Sauerstoffs nur noch selten Braunstein für sich allein an. Handelt es sich aber um eine sehr wohlfeile Darstellung grösserer

Fig. 6.



Quantitäten, bei welchen es auf eine vollkommne Reinheit nicht ankommt, so bedient man sich zur Entwickelung des Gases am zweckmässigsten des in Fig. 6 abgebildeten Apparates.

c) aus Braunstein.

Die schmiedeeiserne Retorte *a* wird mit gepulvertem und gut getrocknetem Braunstein gefüllt, hierauf an dieselbe ein Flintenlauf *b* und an diesen das Gasleitungsrohr luftdicht angefügt. Das Erhitzen geschieht in einem gut

ziehenden Ofen mittelst Kohlenfeuer; das Gas wird erst dann aufgefangen, wenn ein vor die Mündung des Gasleitungsrohres gehaltener glimmender Span sich entflammt. Will man das Gas frei von Kohlensäure erhalten, so muss man es durch eine Aetzkalilösung enthaltende Waschflasche (s. Fig. 4, b) leiten. 1 kg Braunstein giebt etwa 88 Liter Sauerstoffgas.

d) aus saurem chromsaurem Kali.

Zur Darstellung des Sauerstoffs aus saurem chromsaurem Kali benutzt man den in Fig. 7 abgebildeten Apparat, dessen Einrichtung ohne weitere An-

Fig. 7.



gabe verständlich sein wird. Derselben Vorrichtung kann man sich bedienen, wenn der Sauerstoff aus Braunstein und Schwefelsäure dargestellt werden soll. Bei beiden Methoden ist darauf zu sehen, dass der feste Bestandtheil, doppelt chromsaures Kali oder Braunstein, nicht trocken dem Boden des Gefässes anliege, sondern möglichst gleichmässig in der Schwefelsäure zertheilt sei. Lässt man diese Vorsichtsmaassregel ausser Acht, so wird der Boden des Gefässes an den Stellen, wo sich der feste Körper angelegt hat, beim Erhitzen über freiem Feuer ungleich erhitzt, was fast regelmässig ein Zerspringen des Kolbens zur Folge hat; auch durch Anwendung eines Sandbades wird in diesem Falle dem Zerspringen nicht immer vorgebeugt.

Dies sind die am häufigsten in Anwendung kommenden Methoden der Darstellung des Sauerstoffs zu Zwecken des chemischen Laboratoriums oder zu Vorlesungsversuchen; die Erläuterung der Bereitungsweisen im Grossen, zu Beleuchtungszwecken u. dergl., kann hier nicht gegeben werden.

Bei allen diesen Darstellungen des Sauerstoffgases, sowie bei Gasentwickelungen überhaupt, hat man besonders darauf Bedacht zu nehmen, dass die einzelnen Theile der Apparate luftdicht unter einander verbunden seien; dies zu erreichen, ist grösstentheils Sache der Uebung, allgemeine Vorschriften lassen sich da schwer geben. Man muss vor Allem gute Korke, die durch Drücken und Pressen weich gemacht werden, auswählen oder Kautschukstopfen nehmen, welche die Oeffnungen, die zu verschliessen sie bestimmt sind, vollkommen ausfüllen; sind Gasleitungsröhren, Trichter in die Stopfen einzusetzen,

so muss man für enge und sorgfältige Bohrung sorgen; zum Bohren bedient man sich am besten der bekannten Korkbohrersätze; Kautschukstopfen sind ziemlich mühsam zu durchbohren; man erleichtert sich die Arbeit wesentlich, wenn man den Bohrer mit Glycerin feucht erhält. Man sehe darauf, dass alle Bohrungen senkrecht ausgeführt werden. Man muss sich gewöhnen, den luftdichten Verschluss durch zweckmässige Auswahl des Materials und sorgfältige Bearbeitung desselben zu erreichen; die Anwendung von Kitten ist unschön und unappetitlich, verleitet zu nachlässigem Arbeiten und kann nur in ganz besonderen Fällen gestattet werden. Ehe man mit der Gasentwickelung beginnt, soll man zuerst die Apparate auf ihren luftdichten Verschluss prüfen. Dies geschieht am einfachsten dadurch, dass man das Gasentwickelungsgefäss, nachdem der ganze Apparat zusammengestellt ist und die Leitungsröhre in das Wasser der pneumatischen Wanne eintaucht, gelinde erwärmt. Schliesst der Apparat gut, so treten aus der Mündung der Gasleitungsröhre in regelmässiger Folge Luftblasen aus; unterbricht man das Erwärmen, so steigt das Wasser in die Gasleitungsröhre und behauptet dort nach völligem Erkalten und luftdichtem Verschluss einen bleibenden Stand; der Grund dieser Erscheinung ist nach physikalischen Gesetzen leicht einzusehen. Treten bei gelindem



Fig. 8.

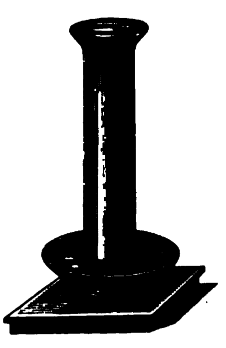


Fig. 9.



Erwärmen keine Gasblasen aus und tritt nach Unterbrechen desselben kein Wasser in die Leitungsröhre, so ist die Verbindung undicht und es muss nachgeholfen werden.

Aufbewahrung von Gasen.

Sollen geringe Gasmengen in Flaschen oder Cylindern aufbewahrt werden, so verfährt man folgendermaassen. Ist der auf der Brücke stehende Glascylinder mit Gas gefüllt, so bringt man eine Untertasse oder eine flache Porcellanschale in die pneumatische Wanne, zieht den Cylinder, ohne ihn aus dem Wasser zu nehmen, von der Brücke weg, drückt ihn an die Untertasse, die Mündung nach abwärts gekehrt an und hebt ihn mit der Untertasse perpendiculär aus dem Wasser heraus; das Wasser in der letzteren dient als Verschluss, Fig. 8. Mit Gas gefüllte Flaschen werden, mit der Mündung nach unten gekehrt, unter Wasser verkorkt, hierauf hebt man sie heraus und stellt sie in Bechergläser, welche so viel Wasser enthalten, um die Mündung von der Luft abzusperren, Fig. 9.

Um grössere Gasmengen aufzubewahren und aufzusammeln, bedient man sich der sogenannten Gasometer oder richtiger Gasbehälter. Eine sehr einfache, billige und zweckmässige Vorrichtung der Art ist in Fig. 10 (a. f. S.) abgebildet.

Dieser Gasbehälter besteht aus zwei oben offenen, mit Boden versehenen cylindrischen Gefässen von Blech oder Kupfer, am besten lackirt, *A* und *B*; *A* ist der weitere und steht aufrecht, *B* ist der engere und, mit dem Boden nach oben gekehrt, in *A* eingelassen. Dicht über dem Boden des äusseren Behälters befindet sich die Oeffnung *g*, an welche sich ein rechtwinkelig gebogenes Rohr, das bis auf den Boden des inneren Behälters geht, sobald dieser seinen tiefsten Stand erreicht hat, anschliesst. Ausserhalb des Cylinders ist auf das Röhrenstück *g* ein zweites, gleichfalls rechtwinkelig gebogenes Rohr aufgesetzt, das bei *c* durch einen Hahn verschlossen werden kann. Das Röhrenstück *g* ist durch eine Verschraubung luftdicht verschliessbar. Beim Gebrauche wird der Apparat durch Eingiessen von oben mit Wasser gefüllt, wobei die eingeschlossene Luft durch den Hahn *c* entweicht. Beim Füllen mit Gas wird der Schlauch

Fig. 10.



des Entwickelungsgefässes bei *g* eingeführt; in dem Maasse als Gas eintritt, hebt sich der Cylinder *B*; zur Verminderung des Druckes von *B* werden bei *b* Gegengewichte aufgelegt. Je nachdem diese später ganz oder theilweise weggenommen werden oder der innere Cylinder noch durch aufgelegte Gewichte beschwert wird, kann man das aufgefangene Gas bei dem Hahn *c* mit verschiedener Geschwindigkeit austreten lassen.

Ein in den Laboratorien sehr gebräuchliches Gasometer ist in Fig. 11 dargestellt. Es ist aus Kupfer oder Zinkblech gefertigt und besteht aus dem cylindrischen, allseitig geschlossenen und verschliessbaren Gefässe *B* und dem oben offenen Cylinder *A*. Die Stücke *c*, *c* bilden die Stützen für das Gefäss *A*, während *b* und *a* Röhren darstellen, die beide Gefässe in Verbindung setzen.

[illegible] b geht vom Boden des Gefässes *A* bis zum oberen Boden des Cylinders *B*, die Röhre *a* dagegen reicht bis zum unteren Boden herab. Beide [illegible] sind mit Hähnen versehen. Bei *e* befindet sich ein horizontal [illegible] Röhrenstück, welches gleichfalls durch einen Hahn verschliessbar ist; *d* ist [illegible] kurze, aufwärts gebogene Röhre, welche luftdicht verschraubt werden [illegible]. Die Röhre *fg*, der sogenannte Wasserstandszeiger, steht mit dem oberen [illegible] unteren Theile des Cylinders *B* in Verbindung und zeigt den Wasser-, beziehentlich Gasstand im Inneren desselben an. Um das Gasometer mit Gas zu [illegible], muss man zunächst alle Luft durch Wasser aus *B* verdrängen; dies geschieht, indem man in den Cylinder *A* Wasser giesst, die Schraube bei *d* schliesst, die Hähne bei *b* und *a* öffnet. Das Wasser tritt durch die lange Röhre *a* in den Cylinder *B*, während die Luft bei *b* entweicht. Um das Entweichen möglichst zu beschleunigen, kann man auch *e* so lange geöffnet halten, bis das Wasser dort austritt; dann aber muss *e* geschlossen werden, um auch die in der Wölbung unterhalb *b* befindliche Luft zu verdrängen. Man giesst in *A* so lange Wasser nach, bis der Cylinder *B* gänzlich gefüllt ist; dann schliesst man auch die Hähne *b* und *a*. Nun kann die Füllung mit Gas vorgenommen werden; dies geschieht, indem man die Verschraubung bei *d* abnimmt und die Gasleitungsröhre bei der Oeffnung einführt. Das Gas steigt in dem Gefässe *B* auf, sammelt sich oben an, während das Wasser in demselben Maasse bei *d* ausfliesst. Ist das Gasometer mit Gas gefüllt, so wird die Oeffnung bei *d* wiederum verschraubt. Will man das Gas in Flaschen überfüllen, so werden diese in der be[illegible] Weise mit Wasser vollgemacht, mit der Mündung nach unten in das [illegible] des Gefässes *A* eingetaucht und über die Oeffnung bei *b* gehalten. [illegible] werden die Hähne bei *b* und *a* geöffnet. Das Wasser fliesst durch [illegible] Röhre *a* in den unteren Cylinder und drängt so das Gas durch die Röhre *b* [illegible] darüber befindliche Flasche. Will man das Gas in constantem Strome [illegible] dem Gasometer austreten lassen, so öffnet man, nachdem der obere Cylinder mit Wasser gefüllt worden ist, die Hähne *a* und *e*, es tritt hierauf das [illegible] durch *a* in den unteren Cylinder und das Gas entweicht bei *e* in con[illegible] Strome.

Fig. 11.



Fig. 12.

[illegible] das Verhalten des Sauerstoffs zu brennenden Körpern und die dabei [illegible] glänzenden Lichterscheinungen zu zeigen, stellt man folgende Ver[illegible] an.

Experimente mit Sauerstoff.

[illegible] einem umgebogenen Drahte, Fig. 12, wird eine Wachskerze befestigt [illegible] angezündet in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche eingeführt; hierauf

4*

zieht man sie wieder heraus, bläst sie aus und bringt sie wiederum rasch glimmend in die Flasche zurück, wo sie sich unter schwacher Verpuffung wieder entzündet. Dieser Versuch kann mit demselben Gase mehrere Male wiederholt werden. Aehnlich verhält sich ein glimmender Holzspan.

Um die Verbrennung von Kohle in Sauerstoff zu zeigen, befestigt man auf einen unten umgebogenen Draht einen kleinen Kegel von Holzkohle, der an der Spitze zum Glühen erhitzt wird; hierauf senkt man die Vorrichtung in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche. Man kann auch die glühende Kohle auf ein sogenanntes Verbrennungslöffelchen legen und so einführen. Nach vollendeter Verbrennung giesst man in die Flasche etwas klares Kalkwasser, um die entstehende Trübung zu zeigen.

Zur Verbrennung des Schwefels in Sauerstoff legt man etwas Schwefel in ein Verbrennungslöffelchen, zündet ihn an und senkt die Vorrichtung in das Gas, wobei man sie im letzteren langsam auf- und niederbewegt.

In ähnlicher Weise verfährt man bei der Verbrennung des Phosphors; man nimmt ein ungefähr erbsengrosses Stück, legt es gut abgetrocknet in das Verbrennungslöffelchen nebst einem, über den Rand des Löffelchens ragenden

Fig. 13.



Fig. 14.



Streifchen Zunder, den man entzündet, worauf man das Ganze in die mit Sauerstoff gefüllte Flasche eintaucht. Bei diesem Versuche muss man die Flasche möglichst gross oder den Kolben möglichst bauchig wählen; das Verbrennungslöffelchen muss man dahin einsenken, wo das Lumen des Kolbens am weitesten ist, um einem Zerspringen des Kolbens vorzubeugen. Den Apparat für die Verbrennung des Phosphors und des Schwefels versinnlicht Fig. 13.

Eines der glänzendsten Experimente ist die Verbrennung des Eisens in Sauerstoff; es wird in folgender Weise ausgeführt.

Eine gut ausgeglühte Uhrfeder wird auf einen Glasstab aufgewickelt und dann zu einer Spirale aus einander gezogen; das obere Ende derselben wird durch eine passende Korkscheibe gesteckt und an dem unteren wird ein Stückchen Zunder befestigt, den man anzündet. So vorgerichtet senkt man das Ganze in die mit Sauerstoff gefüllte Flasche. Die abschmelzenden Kugeln des Eisenoxyds besitzen eine so hohe Temperatur, dass sie in den Boden der Flasche einschmelzen und so das Zerspringen derselben veranlassen; man kann dieses verhüten, wenn man den Boden mit Wasser bedeckt lässt oder reinen Sand darauf schüttet und gleichmässig vertheilt. Durch Fig. 14 wird der Versuch veranschaulicht.

Die Verbrennung des Eisens lässt sich auch mittelst eines mit Sauerstoff gefüllten Gasometers bewerkstelligen; man leitet das aus dem Ansatzrohr bei e strömende Sauerstoffgas in die Flamme einer einfachen Weingeist- oder Gas-

lampe und hält in diese eine Uhrfeder. Man kann auch eine Kohle von hartem Holz tief aushöhlen und die ausgehöhlte Stelle durch ein Löthrohr glühend machen: wenn man nun einen Strom von Sauerstoffgas aus dem Gasometer hinein leitet und gleichzeitig rostfreie Eisenstäbe auf die glühende Kohle streut, so entsteht ein prachtvoller Sternregen weissglühenden Eisens, das weithin geschleudert wird. Den ersteren Versuch erläutert Fig. 15.

Fig. 15.



Mitscherlich's Lampe.

Bei Weitem am brillantesten lässt sich die Verbrennung des Eisens mittelst der Mitscherlich'schen Lampe bewerkstelligen. Dieselbe besteht, wie aus Fig. 16 (a. f. S.) ersichtlich ist, aus einer gewöhnlichen Weingeistlampe *A*; die Hülse derselben ist ziemlich weit und enthält einen lose gesponnenen Baumwollenfadendocht; der Fuss *B* der Lampe besteht aus Holz. Durch den Fuss und den Boden der Lampe tritt ein rechtwinkelig gebogenes, ziemlich enges Messingrohr *ac*, welches bei seinem Austritt aus dem hölzernen Fusse sich erweitert, während das aufwärts gerichtete Ende sich zu einer feinen Canüle, welche zum Zweck einer grösseren Feuerfestigkeit noch mit einem aus Platinblech gebildeten Röhrchen umgeben ist, verengert; die Canüle tritt genau mitten durch den Docht, ist von demselben allseitig umgeben und reicht bis zum oberen Ende des Dochtes. Seitlich hat die Lampe eine Oeffnung, in welche mittelst eines durchbohrten Korkes die Röhre *d* eingesetzt ist. Der Zweck dieser Vorrichtung ist, der erhitzten Luft Austritt zu verschaffen. Die Oeffnung *d* dient auch zum Füllen der Lampe. Beim Gebrauche wird die mit Weingeist gefüllte Lampe durch die nach aussen mündende Röhre *a'* mit einem mit Sauerstoff gefüllten Gassack oder einem Gasometer in Verbindung gesetzt, so dass Sauerstoff, dessen Zutritt durch einen Hahn regulirt werden kann, in die Flamme strömt. Bringt man in die Flamme eine Uhrfeder, so verbrennt sie unter dem prachtvollsten Funkensprühen, indem das verbrannte weissglühende Eisen weit umhergestreut wird.

Die hohe Temperatur, welche eine mit Sauerstoff gespeiste Flamme entwickelt, lässt sich durch Platin, ein Metall, welches sich durch einen hohen Grad von Schwerschmelzbarkeit auszeichnet, darthun. In eine gewöhnliche Weingeist- oder Gasflamme gehalten, kommt ein Platindraht nur ins Glühen, nicht aber ins Schmelzen, dieses auch dann nicht, wenn man die Hitze durch das Löthrohr steigert. In der Flamme der mit Sauerstoff genährten Mit-

scherlich'schen Lampe schmilzt jedoch Platindraht wie Wachs; Quarzsplitter erweichen darin so, dass sie zu Fäden ausgezogen werden können; ein Stück sehr fein zugespitzter Kreide, mit der Spitze in die Flamme gehalten, erglüht mit einem dem Auge kaum erträglichen weissen Lichte.

Wir haben oben gesehen, dass die Verbrennung eines Körpers im Sauerstoffgase oder in der atmosphärischen Luft, in welch letzterer der Sauerstoff gleichfalls das wirksame Element ist, in der chemischen Vereinigung des brennenden Körpers mit dem Sauerstoff zu einem neuen Körper, dem Verbrennungsproducte, bestehe. Nun sind die Verbrennungsproducte von Kohle und Schwefel gasförmiger Natur, welche zwar durch den Geruch, wie das Verbrennungsproduct von Schwefel oder auf indirecte Weise, wie das von Kohle mittelst Kalkwasser, zur Wahrnehmung gebracht werden können; aber sie entziehen sich doch leicht der Beobachtung, wenn man nicht besonders darauf aufmerksam gemacht wird. Fest ist das Verbrennungsproduct des Phosphors, das Phosphorpentoxyd; aber da dasselbe sich mit grosser Begierde in Wasser auflöst und die Flaschen, in welchen die Verbrennung vorgenommen wird, von

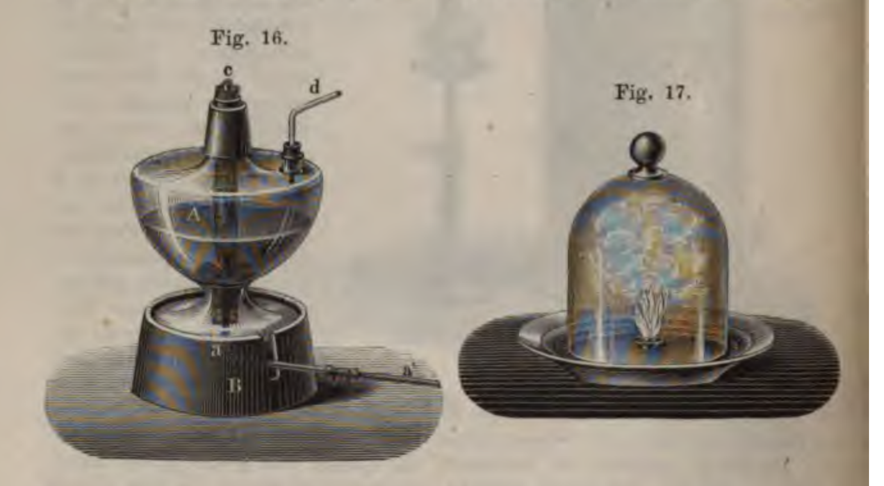


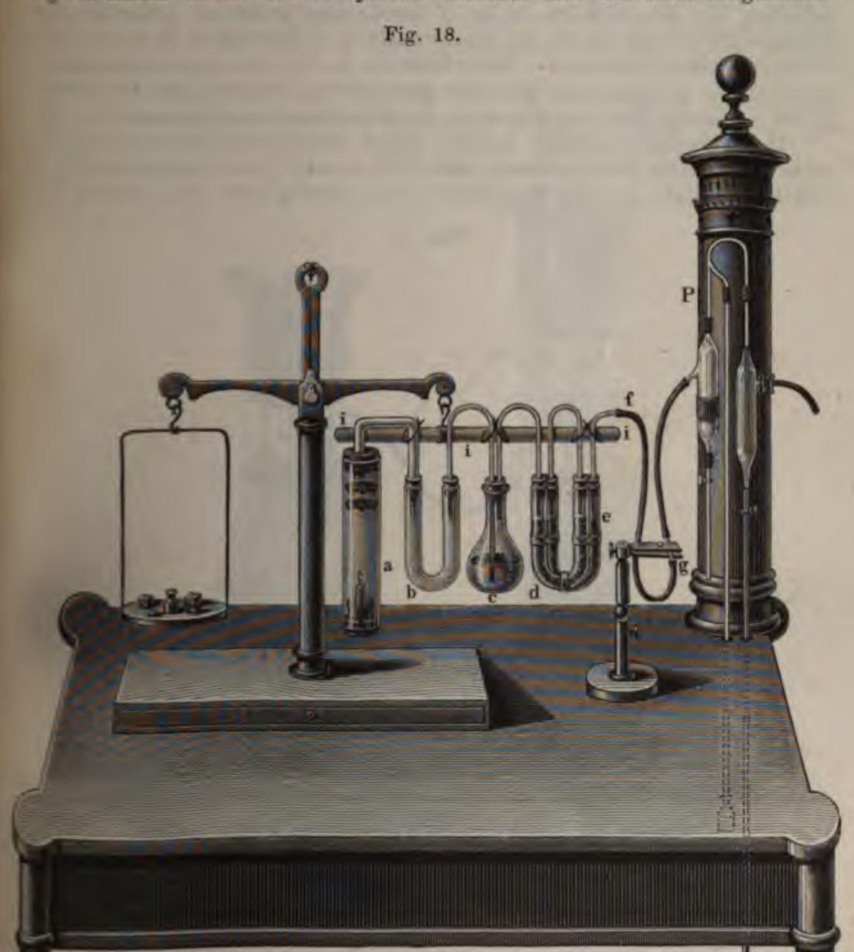
Fig. 16. Fig. 17.

der Füllung des Gases her feucht sind und einige Tropfen Wasser enthalten, so kann auch dieses der Wahrnehmung entgehen. Durch eine Abänderung des Versuches lässt sich aber sehr leicht das gebildete Phosphorpentoxyd zur Anschauung bringen. Man bedient sich nachstehender Vorrichtung, die in Fig. 17 abgebildet ist. Auf einen vollkommen trockenen Porcellanteller oder auf eine Glasplatte stelle man ein kleines trockenes Porcellanschälchen und auf dieses bringe man ein Stückchen gut abgetrockneten Phosphors; hierauf zünde man denselben an und stürze eine vollkommen trockene Glasglocke darüber. Der Phosphor verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der Luft und schon während der Verbrennung scheidet sich das gebildete Phosphorpentoxyd in schneeähnlichen Flocken aus, die an der Wandung und auf der Glasplatte sich absetzen; nach vollendeter Verbrennung findet man die letztere ganz davon bedeckt. Wegen seiner grossen Neigung, den Wasserdampf der Luft anzuziehen, zerfliesst das Phosphorpentoxyd rasch zu einer syrupdicken Flüssigkeit, in Wasser löst es sich unter Zischen auf und die Lösung röthet energisch Lackmustinctur.

Dass auch da, wo dem Laien der verbrennende Körper ganz zu verschwinden scheint, eine Gewichtsvermehrung stattfindet, lässt sich durch folgenden, von Kolbe angegebenen Versuch sehr anschaulich darthun.

a, Fig. 18, ist der Glascylinder einer gewöhnlichen Argand'schen Lampe. Das darin befindliche, ungefähr 7 cm lange Kerzenstück steckt auf einem Dorn in der Mitte eines Drahtringes, welcher sich mittelst einer federnden Vorrichtung von unten leicht in den Cylinder einführen lässt und darin festgehalten

Fig. 18.



wird. Die Kerze ist mit einer aus Stanniol geschnittenen, etwas aufwärts gebogenen Lichtmanschette so umkränzt, dass das herabtropfende Wachs davon aufgefangen wird. In die obere Oeffnung des Cylinders ist mittelst eines Gummistopfens ein gebogenes, anderseitig in die U-förmige Röhre *b* mündendes Glasrohr luftdicht eingesetzt. Unterhalb des Gummistopfens befinden sich zwei Platinbleche mit zwei nicht senkrecht über einander stehenden Durchbohrungen

federnd in den Cylinder eingefügt, um den Stopfen vor der strahlenden Hitze der Flamme möglichst zu schützen.

Die Röhre *b* ist leer und zur Aufnahme des gebildeten Wassers bestimmt; von ihr führt eine gebogene Glasröhre in das nicht zu concentrirtes Barytwasser enthaltende Kölbchen *c*. Die hier unabsorbirt bleibende Kohlensäure mit der überschüssigen Luft geht dann noch durch die beiden dicht an einander liegenden U-Röhren *d* und *e*, welche Natronkalk enthalten. Die Ausmündung der letzten Röhre ist bei *f* durch einen leichten, nicht zu engen Gummischlauch mit der an der hölzernen Säule *P* befestigten Bunsen'schen Wasserluftpumpe verbunden. Dieser Schlauch ist bei dem eingeschalteten Glasröhrenstücke *g* durch eine Klammer festgehalten, so dass nur der zwischen *f* und *g* liegende Theil des Schlauches den Wagebalken mit belastet.

Der so zusammengesetzte Apparat, dessen Theile an einem massiven Glasstabe *iii* in einer Ebene befestigt sind, wird mittelst dieses Glasarmes, wie die Abbildung zeigt, an dem Wagebalken einer gewöhnlichen chemischen Wage,

Fig. 19.



welche bei dieser Belastung noch 0,1 g anzeigt, aufgehängt und tarirt. Wenn das Gleichgewicht hergestellt ist, wird der Hahn der Wasserluftpumpe geöffnet, darauf die mit dem Drahtringe vorsichtig herausgenommene Wachskerze angezündet und wieder in den Cylinder eingesetzt. Alsbald sieht man im Rohre *b* Wassertropfen sich niederschlagen, das Barytwasser in *b* milchig werden und den die Kerze tragenden Wagebalken sich mehr und mehr senken. Nach einer ¼ Stunde ist derselbe gewöhnlich so weit herabgegangen, dass der Apparat auf den Fuss der Wage aufstösst. Soll jedoch dieses schöne Experiment gelingen, so muss es genau vorgerichtet und namentlich der Luftstrom so regulirt werden, dass das Kerzchen nicht russt, aber auch nicht in Folge des zu heftigen Luftstromes erlischt.

Um zu zeigen, dass die Verbrennung aufhört, wenn die durch dieselbe producirte Wärme dem brennenden Körper so rasch entzogen wird, dass sie unter seine Entzündungstemperatur zurückgeht, stürzt man über die Flamme einer Kerze eine Spirale von Kupfer- oder Silberdraht; dieselbe erlischt nach kurzer Zeit, obwohl zwischen den Windungen der Spirale genügend Luft einströmen kann. Der Grund des Erlöschens liegt allein darin, dass die Verbrennungswärme durch das ausgezeichnet leitende Metall zu rasch entführt wird. Weitere Versuche, welche auf dieselbe Ursache zurückzuführen sind, werden wir bei der experimentellen Erläuterung der Theorie der Flamme kennen lernen.

Auslöschen.

Dass die Bezeichnungen „brennbar“ und die „Verbrennung unterhaltend“ nur als relative aufzufassen sind, wird durch folgende Versuche bewiesen. Das

Fig. 20.



Gasometer in Fig. 19 ist mit Wasserstoff gefüllt; an dem Ausströmungsrohre wird ein Kautschukschlauch befestigt, an dem sich die in eine metallische Spitze endigende Leitungsröhre befindet; der aus dem Gasometer tretende Wasserstoff wird an der Metallspitze entzündet und die Vorrichtung wird vermittelst eines Korkes, welcher in den Tubulus der Sauerstoffgas enthaltenden Glocke genau passt, in letztere eingesenkt; man sieht dann den Wasserstoff in Sauerstoff verbrennen. Neben diesen Apparat stellt man einen zweiten, dessen einzelne Theile ebenso beschaffen sind, Fig. 20, sich aber von ihm dadurch unterscheidet, dass das Gasometer mit Sauerstoff, die Glocke mit Wasserstoff gefüllt ist. In dem Momente, in welchem man den Stopfen von der Tubulatur der Wasserstoff enthaltenden Glocke abnimmt, zündet man den letzteren an und senkt rasch die Sauerstoff zuführende Röhre ein. Der Sauerstoff entzündet sich und brennt nun in einer Atmosphäre von Wasserstoff; die so erzeugte zweite Flamme ist von der vorigen nicht zu unterscheiden. Um die Flammen auf weitere Entfernungen hin

sichtbar zu machen, ist es gut, in die Kautschukröhre, welche die Gase zuleitet, etwas gefällten, trockenen kohlensauren Strontian zu bringen. Beim Beklopfen des Schlauches wird so viel Staub mit fortgerissen, dass die Flamme roth gefärbt erscheint.

Weitere Versuche, welche die umgekehrte Verbrennung auf eine recht ingeniöse Weise darthun, findet man in K. Heumann's „Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen", 1876, S. 102 bis 111.

Wasserstoff. *Hydrogenium.*

Symbol: H. Atomgewicht = 1. Moleculargewicht: $H_2 = 2$. Volumgewicht (specif. Gew. Wasserstoff = 1) 1. Volumgewicht (atmosphärische Luft = 1) 0,0693. Absolutes Gewicht = 10 000 ccm bei 0^0 und 760 mm Barometerstand wiegen 0,0896 g. Einwerthig.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Der Wasserstoff ist ein farbloses, in reinem Zustande geruch- und geschmackloses Gas. Raoul Pictet hat ihn bei circa — 140^0 und einem Drucke von ungefähr 650 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche beim Verdampfen einen Strahl von stahlblauer Farbe erzeugte. In seinen unmittelbar sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften stimmt der Wasserstoff mit der atmosphärischen Luft überein, lässt sich aber durch sein sonstiges Verhalten sehr leicht davon unterscheiden. Eine seiner hervorragendsten physikalischen Eigenschaften ist sein geringes Volumgewicht. Der Wasserstoff ist das specifisch leichteste aller Gase und damit auch der leichteste aller Körper. Setzen wir das Gewicht eines gleichen Volumens der atmosphärischen Luft = 1, so ist das des Wasserstoffs = 0,0693. Der Wasserstoff ist somit $14^1/_2$ mal leichter als die atmosphärische Luft, und 16mal leichter als Sauerstoffgas, er ist endlich 241 573mal leichter als Platin. In Folge dieses geringen Volumgewichtes steigt ein mit Wasserstoffgas gefüllter Ballon von Seidenzeug, Goldschläger- und Collodiumhäutchen in die Höhe, wenn der in dem Ballon eingeschlossene Wasserstoff sammt dem Ballon nicht so viel wiegen, wie das gleiche Volumen der umgebenden atmosphärischen Luft. Der Ballon steigt um so besser, je grösser er ist, indem sich, je mehr das in dem Ballon eingeschlossene Wasserstoffgas beträgt, desto mehr das Gewicht des Zeuges im Verhältniss zu dem Gewichte des eingeschlossenen Gases relativ vermindert.

Der Wasserstoff wird von Wasser und einigen Metallen absorbirt; 100 Volumina Wasser absorbiren aber nur 1,9 Vol. Wasserstoff, sehr beträchtlich dagegen ist das Absorptionsvermögen des Palladiums für Wasserstoff. Sein Lichtbrechungsvermögen ist ein sehr bedeutendes, es ist $6^1/_2$mal grösser als das der atmosphärischen Luft. Der Wasserstoff kann ohne Nachtheil eingeathmet werden, aber er ist nicht fähig, den Athmungsprocess zu unterhalten. Er ist brennbar, d. h. er vermag sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwickelung zu verbinden; er

muss aber zu diesem Zwecke bis zu einem gewissen Grade erhitzt, d. h. angezündet werden. Dies geschieht, indem man dem Gase einen brennenden Körper nähert. Die Flamme des brennenden Wasserstoffgases ist blassgelb und wenig leuchtend; die durch seine Verbrennung erzeugte Hitze ist aber ausserordentlich gross und am bedeutendsten, wenn das Gas unmittelbar in reinem Sauerstoff verbrannt wird. **Das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs ist jene Sauerstoffverbindung desselben, die wir Wasser nennen.** Wenn man Wasserstoffgas aus einer Röhre mit feiner offener Spitze ausströmen lässt und man nähert der Oeffnung einen brennenden Körper, so entzündet sich das Gas und brennt mit Flamme; nähert man einer mit Wasserstoffgas gefüllten Flasche einen brennenden Span, so brennt das Gas sehr langsam aus der Mündung heraus, nämlich nur da, wo es mit dem Sauerstoff der aussen befindlichen atmosphärischen Luft in Berührung kommt. Man kann die Verbrennung beschleunigen, wenn man das Gas an der Mündung der Flasche anzündet und hierauf langsam Wasser in dieselbe giesst. Der Grund, warum das Gas nur in so weit brennt, als es aus der Oeffnung ausströmt, und sich also die Verbrennung nicht auf den gesammten Inhalt fortpflanzt, wird klar, wenn man das Wesen des Verbrennungsprocesses in das Auge fasst. Da die Verbrennung des Wasserstoffs darin besteht, dass er sich mit dem Sauerstoff der Luft unter Licht- und Wärmeentwickelung, nachdem er angezündet worden ist, verbindet, so kann seine Verbrennung auch nur da stattfinden, wo er sich in Berührung mit der atmosphärischen Luft befindet, und dies ist natürlich nur an der Mündung der Röhre der Fall, wo das Gas ausströmt, während der Raum im Entwickelungsgefässe sowie in der Leitungsröhre nur Wasserstoff enthält. Aus demselben Grunde brennt auch eine mit Wasserstoffgas gefüllte Flasche nur an der Mündung.

Die Verbrennung gewöhnlicher Körper kann der Wasserstoff nicht unterhalten. Wenn das Wasserstoffgas vor dem Anzünden mit so viel atmosphärischer Luft vermischt wird, dass der Sauerstoff der letzteren zur vollständigen Verbrennung des Wasserstoffs hinreicht, so findet die Verbrennung nach dem Anzünden durch die ganze Masse hindurch mit einem heftigen Knall statt: es tritt das ein, was man eine Explosion nennt. Noch viel heftiger wird der Knall, wenn man das Wasserstoffgas statt mit atmosphärischer Luft mit reinem Sauerstoffgase mischt und zwar in dem Verhältniss, in welchem sich die beiden Gase zu Wasser, dem Verbrennungsproduct des Wasserstoffs, vereinigen. Dieses Verhältniss ist gegeben, wenn man genau zwei Volumina Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoff mengt. Dieses Gemenge explodirt angezündet mit der grössten Heftigkeit, so dass, wenn der Versuch mit nicht zu kleinen Quantitäten angestellt wird, die Gefässe davon zertrümmert werden. Man muss deshalb, namentlich wenn man Glasgefässe anwendet, dieselben vorher mit einem Tuche umwickeln, um durch die umhergeschleuderten Glasstücke nicht verwundet zu werden. Die Explosion rührt

Knallgas.

davon her, weil das entstandene Wassergas durch die bei der chemischen Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff frei werdende Wärme ungemein ausgedehnt wird, so dass es einen viel grösseren Raum einzunehmen strebt, als die beiden Gase vor ihrer Verbindung einnahmen. Der Knall wird erzeugt, weil die umgebenden Luftschichten im ersten Augenblicke sehr rasch von einander entfernt werden, den entstandenen Raum nimmt das stark erhitzte Wassergas ein; im nächsten Augenblicke aber macht sich die abkühlende Wirkung der Luft geltend, das Wassergas wird condensirt und es entsteht ein luftleerer Raum, in welchen die Luftschichten ebenso heftig wieder hineinstürzen, als sie vorher aus einander getrieben wurden. Wegen seiner Eigenschaft, mit so grosser Heftigkeit zu explodiren, hat man das Gasgemenge von Wasserstoff und Sauerstoff in obigem Verhältniss als Knallgas oder Knallluft bezeichnet. Im weiteren Sinne versteht man aber unter Knallluft jedes aus Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft bestehende Gasgemenge. Da die Apparate, in welchen Wasserstoff entwickelt wird, zuerst atmosphärische Luft enthalten, so ist bei der Entwickelung von Wasserstoff in der ersten Zeit auch die Bildung von Knallgas gegeben. Diese Thatsache muss man im Auge behalten, wenn man mit Wasserstoffgas arbeitet, insbesondere, wenn man beabsichtigt, dasselbe anzuzünden. Hier muss als erste und unabweisbare Regel gelten, dass man die Gasentwickelung, ehe man das Gas auffängt oder gar anzündet, so lange sich frei überlässt, bis man überzeugt sein darf, dass sämmtliche atmosphärische Luft in den Apparattheilen ausgetrieben und durch den Wasserstoff ersetzt ist. Beobachtet man diese Regel nicht und zündet das Gas sofort an der Ausströmungsöffnung oder nach dem Aufsammeln an, so pflanzt sich die Entzündung in das Innere der Apparate fort und ruft so Explosionen hervor, welche gefährliche Verletzungen nach sich ziehen können.

Die Wärmeentwickelung, welche bei der chemischen Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff eintritt, ist höchst bedeutend. Wenn ein Theil Wasserstoff sich mit Sauerstoff zu Wasser verbindet, so werden 34462 Wärmeeinheiten frei oder die Wärme, die sich hierbei entwickelt, ist hinreichend, um die Temperatur von 34462 Theilen Wasser um 1° C. zu erhöhen. Durch unmittelbare Verbrennung von Wasserstoff in Sauerstoff wird die grösste Hitze erzeugt, welche man überhaupt auf chemischem Wege hervorbringen kann. Dass die also erzeugte Hitze viel bedeutender ist als die, welche man erhält, wenn man Wasserstoff nur in atmosphärischer Luft verbrennt, beruht auf demselben Grunde, den wir bereits S. 39, Abs. 2 kennen gelernt haben. Die Apparate, welche die gefahrlose Verbrennung des Wasserstoffs in Sauerstoff ermöglichen, heissen Knallgasgebläse; sie werden in dem experimentellen Theile beschrieben werden. In der Hitze des Knallgasgebläses werden die schwerst schmelzbaren Stoffe mit grösster Leichtigkeit geschmolzen.

Die Entzündung des Knallgases oder eines aus Wasserstoff und

atmosphärischer Luft bestehenden explosiven Gasgemisches kann nicht nur durch einen brennenden Körper, sondern auch durch den elektrischen Funken, ja sogar durch die blosse Gegenwart gewisser starrer Körper bewirkt werden, ohne dass dabei eine Erhitzung nothwendig wäre. Im höchsten Grade besitzt diese Eigenschaft das Platin im Zustande sehr feiner Vertheilung, als sogenannter Platinschwamm und Platinmohr. Senkt man in eine mit Knallgas gefüllte Flasche ein Stück Platinschwamm, so findet beinahe momentan eine Explosion statt, gerade so, wie wenn man einen brennenden Körper hineingehalten hätte. Hält man über die feine Oeffnung einer Röhre, aus der Wasserstoffgas ausströmt, in geringer Entfernung ein Stückchen Platinschwamm, so geräth letzterer sofort ins Glühen, wodurch dann der ausströmende Wasserstoff selbst entzündet wird. Der Grund dieses Verlaufes ist folgender. Unter Vermittelung des Platinschwammes vereinigt sich der ausströmende Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Luft, er verbrennt; hierdurch wird Wärme frei und diese ist die Ursache des Glühens; der glühende Platinschwamm entzündet nun weiterhin den ausströmenden Wasserstoff. Man hat von dieser Erscheinung eine sehr hübsche und praktische Anwendung bei der sogenannten Döbereiner'schen Wasserstoffgaszündmaschine gemacht, deren Einrichtung wir später kennen lernen werden. Dass Sauerstoff und Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwamm sich chemisch vereinigen, ist auf die Fähigkeit des letzteren, beide Gase in ansehnlicher Menge auf seiner Oberfläche zu verdichten, zurückzuführen. Indess besitzen auch andere Metalle und selbst nichtmetallische Stoffe, wie Glaspulver, die Eigenthümlichkeit, die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff, wenn auch nur allmählich und ohne Explosion, zu bewirken. Die Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu Wasser unter Vermittelung des Platinschwammes gehört demnach zu den Contactwirkungen (vergl. S. 13).

Reduction und Oxydation.

Die hervorragendste chemische Eigenschaft des Wasserstoffs ist seine grosse Affinität zu Sauerstoff. Vermöge dieser Affinität ist der Wasserstoff fähig, sauerstoffhaltigen Verbindungen ihren Sauerstoff ganz oder theilweise zu entziehen; diesen Vorgang der Entziehung von Sauerstoff heissen wir Reduction, den Körper, welcher diesen Process erlitten hat, reducirt, und den Stoff, welcher vermöge seiner Affinität zu Sauerstoff die Entziehung bewirkt, Reductionsmittel; der Wasserstoff gehört also zu den Reductionsmitteln. Namentlich werden Metalloxyde durch Wasserstoff in der Wärme leicht reducirt. Die Reduction ist demnach ein der Oxydation entgegengesetzter Vorgang: Oxydiren heisst, einem Körper Sauerstoff zuführen, Reduciren aber, einem Körper Sauerstoff entziehen. Beide Processe finden stets neben einander statt; denn derjenige Körper, welcher reducirt, wird selbst oxydirt, während der reducirte Körper vorher als Oxydationsmittel gewirkt hat. Leiten wir über das Oxydationsproduct des Kupfers, das Kupferoxyd, unter Erhitzen einen Strom von Wasserstoffgas, so wird letzteres durch den Sauerstoff

des Kupferoxyds zu Wasser oxydirt und das Kupferoxyd durch Entziehung seines Sauerstoffs zu metallischem Kupfer reducirt; folglich ist das Kupferoxyd für Wasserstoff ein Oxydationsmittel, dieser aber für jenes ein Reductionsmittel. Wir werden später, bei den Metallen, sehen, dass der Begriff der Reduction auch in erweiterter Bedeutung genommen wird.

[Vorkommen.] Vorkommen. Freier Wasserstoff findet sich auf unserem Erdballe nur selten; man hat ihn beobachtet in vulcanischen Gasen und in gewissen Meteoriten, so in dem Meteoreisen von Lenarto, in welchem er in eigenthümlicher Weise absorbirt ist; mit anderen Gasen gemischt findet er sich in geringer Menge in dem verknisternden Steinsalz von Wieliczka; er ist auch ein Bestandtheil der Gase, welche den Steinölquellen Pennsylvaniens entströmen. Freier Wasserstoff bildet sich ferner bei der Gährung und Zersetzung verschiedener organischer Körper; so hat ihn Ruge in den Darmgasen von Menschen und Hunden oft in sehr ansehnlicher Menge (bis zu 54 Proc.) beobachtet. Spectralanalytische Untersuchungen haben dargethan, dass freier Wasserstoff sich in der Atmosphäre der Fixsterne vorfindet; so erheben sich aus dem Inneren der Sonne eruptionsartige Wasserstoffströme bis zu neun und mehr Meilen Höhe und bilden die sogenannten Protuberanzen.

Im chemisch gebundenen Zustande ist der Wasserstoff einer der verbreitetsten Körper unserer Erde. Er ist nämlich ein Bestandtheil des Wassers, welches 11 Proc. seines Gewichtes davon enthält, und ausserdem enthalten alle organischen Stoffe, thierische sowohl als pflanzliche, Wasserstoff als wesentlichen Bestandtheil. Von seinem Vorkommen in Wasser ist sein deutscher Name Wasserstoff, sowie die Bezeichnung Hydrogenium (von ὕδωρ und γεννάω) abgeleitet.

[Darstellung.] Darstellung. Das Wasserstoffgas stellt man am einfachsten durch Abscheidung desselben aus Wasser oder aus verdünnten Säuren dar. Die Mittel, deren man sich zu diesem Zwecke bedient, sind folgende:

[Durch Elektrolyse.] a. Die elektrolytische Zersetzung. Leitet man durch Wasser, welches, um seine Leitungsfähigkeit zu erhöhen, mit Schwefelsäure angesäuert wird, einen galvanischen Strom, so zerfällt es in seine Bestandtheile, welche beide gasförmig abgeschieden werden. Der Wasserstoff sammelt sich als elektropositiver Körper am negativen, der Sauerstoff als elektronegativer am positiven Pole an.

[Durch Kalium o. Natrium.] b. Kalium oder Natrium. Kalium und Natrium sind Metalle, welche eine so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, dass sie dem Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur seinen Sauerstoff entziehen, um sich mit demselben zu verbinden, und so den Wasserstoff in Freiheit setzen. Bringt man eines dieser Metalle mit Wasser zusammen, so verschwindet es allmählich, indem es sich mit dem Sauerstoff des Wassers chemisch vereinigt; das gebildete Oxyd löst sich im überschüssigen Wasser auf und Wasserstoff wird, mit grosser Heftigkeit entwickelt, frei. Der Vorgang wird durch folgende Formelgleichung ausgedrückt:

Na	+	HOH	=	NaOH	+	H
1 At. Na	+	1 Mol. Wasser	=	1 Mol. Natronhydrat	+	1 At. Wasserstoff
46 Gewthle.	+	18 Gewthle.	=	62 Gewthle.	+	2 Gewthle.

Der Process bietet daher ein Beispiel der sogenannten einfachen Wahlverwandtschaft dar.

c. Durch Leiten von Wasserdampf über glühendes Eisen.

c. Durch glühendes Eisen. Die Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur geringer als die des Wasserstoffs; Eisen ist also nicht fähig, Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen. Erhitzt man aber Eisen bis zur Rothgluth und leitet Wasserdampf darüber, so eignet sich dasselbe den Sauerstoff an, sich in schwarzes Eisenoxydoxydul verwandelnd, und setzt den Wasserstoff in Freiheit:

$3\,Fe$	+	$4\,H_2O$	=	Fe_3O_4	+	$8\,H$
3 At. Eisen	+	4 Mol. Wasser	=	1 Mol. Eisenoxydoxydul	+	8 At. Wasserstoff
168 Gewthle.	+	72 Gewthle.	=	232 Gewthle.	+	8 Gewthle.

d. Man übergiesst metallisches Zink oder Eisen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure. Wählt man die erstere, so beruht der Vorgang darauf, dass das Zink (oder Eisen) sich mit dem Chlor der Chlorwasserstoffsäure vereinigt und so Zinkchlorid bildet; der Wasserstoff tritt frei auf:

Zn	+	$2\,HCl$	=	$ZnCl_2$	+	$2\,H$
1 At. Zink	+	2 Mol. Chlorwasserstoffs.	=	1 Mol. Zinkchlorid	+	2 At. Wasserstoff
65 Gewthle.	+	73 Gewthle.	=	136 Gewthle.	+	2 Gewthle.

In analoger Weise verläuft der Process, wenn statt der Chlorwasserstoffsäure Schwefelsäure in Anwendung kommt: das Zink tritt an die Stelle des Wasserstoffs der Schwefelsäure und bildet die Zinkverbindung derselben, das schwefelsaure Zink, der Wasserstoff wird wiederum in Freiheit gesetzt:

Zn	+	H_2SO_4	=	$ZnSO_4$	+	H_2
1 At. Zink	+	1 Mol. Schwefelsäure	=	1 Mol. schwefels. Zink	+	2 At. Wasserstoff
65 Gewthle.	+	98 Gewthle.	=	161 Gewthle.	+	2 Gewthle.

Affinitätsverhältnisse des Wasserstoffs.

Der Wasserstoff hat eine viel geringere Affinität zu anderen Elementen als der Sauerstoff; man kennt daher auch nicht so viele Verbindungen von ihm als von letzterem. Die grösste Verwandtschaft zeigt derselbe zum Sauerstoff, zum Chlor und einigen dem Chlor ähnlichen Elementen; mit den beiden ersteren verbindet er sich unter Licht- und Wärmeentwickelung.

Bezüglich seiner elektrochemischen Beschaffenheit ist der Wasserstoff den elektropositiven Metallen zunächst an die Seite zu setzen. Man hat auch mehrfach die Vermuthung ausgesprochen, dass er als ein höchst flüchtiges Metall anzusehen sei. Diese Vermuthung hat an Wahrscheinlichkeit gewonnen, seit Graham uns die merkwürdige Thatsache kennen lehrte, dass gewisse Metalle, vor allem Palladium, sich mit dem Mehrhundertfachen ihres Volumens von Wasserstoffgas beladen können. Dass

diese Aufnahme nicht Folge eines rein physikalischen Vorganges, etwa einer blossen Oberflächenverdichtung, sein kann, geht daraus hervor, dass der aufgenommene Wasserstoff mit einer gewissen Kraft zurückgehalten und bei gewöhnlicher Temperatur und im luftleeren Raume nicht abgegeben wird. Das mit Wasserstoff beladene Palladium behält zwar seine metallischen Eigenschaften, aber sein specifisches Gewicht, seine Geschmeidigkeit, sowie seine Leitungsfähigkeit für den elektrischen Strom ist vermindert. Diese Thatsachen weisen darauf hin, dass der Wasserstoff mit dem Palladium eine Art Legirung eingeht; dies würde eben zu dem Schlusse berechtigen, dass er selbst ein metallähnlicher Körper ist. Schliesslich beobachtete Pictet, dass der zu einer Flüssigkeit condensirte Wasserstoff, als man den Hahn des Condensationsgefässes öffnete, in Gestalt eines stahlblauen Strahles ausströmte.

Geschichtliches. Paracelsus, geb. 1493 zu Einsiedeln in der Schweiz, gest. in Salzburg 1541, der Begründer der Jatrochemie, war der erste, welcher darauf aufmerksam wurde, dass bei Behandlung des Eisens mit Schwefelsäure sich ein Gas entwickelt: Luft, schreibt er, erhebt sich und bricht herfür wie ein Wind. Die Entzündbarkeit dieses Gases beobachtete zuerst Turquet de Mayerne und später Boyle; von seiner Fähigkeit, zu explodiren, sprechen Lemery und Kunkel. Eingehendere Untersuchungen über ihn machte Cavendish 1766; er bezeichnete ihn als *inflammable air* und sprach die Meinung, die schon V. Lemery andeutete, aus, dass er als das Phlogiston zu betrachten sei. 1781 entdeckte Cavendish, dass das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs Wasser sei. Diese Entdeckung wurde Lavoisier, der in derselben Richtung vergebliche Versuche gemacht hatte, durch Blagden mitgetheilt. Von dieser Mittheilung machte der grosse Lavoisier denselben Gebrauch, wie von der Priestley's bezüglich der Darstellung des Sauerstoffs aus dem Quecksilberoxyd: er ignorirte die Priorität Cavendish's vollständig und schrieb sich die Entdeckung allein zu. Das Verdienst Lavoisier's besteht in diesem Punkte allein darin, dass er den Vorgang der Wasserbildung aus der Sprache der Phlogistiker in seine Ausdrucksweise übersetzte. Die Phlogistiker sagten: wird die Luft durch das Verbrennen des Wasserstoffs phlogistisirt, so entsteht Wasser. Lavoisier und wir durch ihn sagen: vereinigt sich Wasserstoff mit Sauerstoff, so entsteht Wasser. (H. Kopp, Geschichte der Chemie, Bd. 3, S. 269.) Der Mann, der diese Interpretation fand, hätte nicht nöthig gehabt, sich die Entdeckungen Anderer anzueignen; sein Verdienst war gross genug (vergl. oben S. 44).

Chemische Technik und Experimente.

Die Vorrichtungen zur Herstellung des Wasserstoffs durch Zerlegung des Wassers mittelst des elektrischen Stromes werden wir in der experimentellen Technik des Wassers kennen lernen.

Wenn es sich um die Darstellung grösserer Mengen von Wasserstoff handelt, wäre die Methode durch Zersetzung des Wassers mittelst Kalium oder Natrium zu kostspielig; dagegen ist sie für einen Vorleseversuch, um genannte Zersetzung zu veranschaulichen, sehr geeignet. Man kann auf doppelte Weise verfahren.

Darstellung des Wasserstoffs a) aus Wasser und Natrium.

1. Man füllt in einer Quecksilberwanne einen Glascylinder mit Quecksilber und lässt vermittelst einer unten hakig umgebogenen Glaspipette etwas Wasser in den oberen Theil des Cylinders aufsteigen. Hierauf bringt man ein Stückchen Natrium, das man von der äusseren braunen Kruste, die sich bei langem Aufbewahren unter Petroleum bildet, durch Abschneiden mit dem Messer sorgfältig befreit hat, unter den Cylinder; um seine Legirung mit dem Quecksilber zu verhindern, wickelt man es nach vorhergegangener Reinigung in Fliesspapier ein. Das Natrium steigt rasch in dem Quecksilber in die Höhe und gelangt zum Wasser, dessen Zersetzung sofort beginnt. Fig. 21 veranschaulicht das Experiment.

Eine zweite Methode besteht darin, dass man auf die Brücke einer pneumatischen Wanne einen gefüllten Glascylinder bringt und hierauf ein Stückchen Natrium auf das Wasser wirft: dasselbe wird mit einem Seiher aus Drahtnetz erfasst und unter die Mündung des mit Wasser gefüllten Cylinders geführt, Fig. 22; es im Wasser des Cylinders aufsteigen zu lassen, ist nicht rathsam,

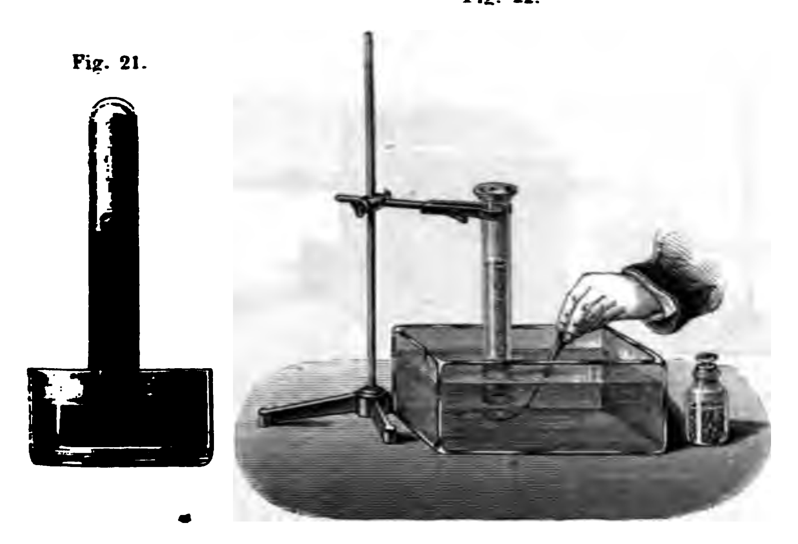


Fig. 21. Fig. 22.

weil das Natrium sich gerne an die Wandung des Cylinders anlegt, welcher dann in Folge der entwickelten Wärme leicht zerspringt. Der Wasserstoff entwickelt sich sofort und sammelt sich im Cylinder, das Wasser verdrängend, an. Ist das Natriumstückchen verschwunden, so nimmt man ein zweites und verfährt ebenso; dies setzt man so lange fort, bis der Cylinder mit Wasserstoffgas gefüllt ist. Dieses Experiment ist unter Umständen nicht gefahrlos; denn es treten dabei manchmal, namentlich bei Anwendung von altem, lange unter Steinöl aufbewahrtem Natrium Explosionen auf. Man kann dem vorbeugen, wenn man die bräunliche Kruste, die lange aufbewahrtes Natrium bedeckt, sorgfältig mit dem Messer entfernt. In diesen Rinden bildet sich offenbar die explosive Verbindung; denn wirft man dieselben auf Wasser, so entstehen sehr ferne Explosionen. Am sichersten ist es, mitten aus der Natriumstange kleine Würfel herauszuschneiden und nur diese zu verwenden.

b) aus Wasserdampf u. glühendem Eisen.

Um Wasserstoffgas durch die Einwirkung von Wasserdampf auf glühendes Eisen darzustellen, füllt man einen, an beiden Seiten offenen Flintenlauf in der Mitte mit blanken eisernen Drehspänen. Den Flintenlauf legt man so in einen guten ziehenden Windofen, dass beide Enden aus demselben hervorragen. An dem einen Ende, Fig. 23, bringt man mittelst eines durchbohrten Korkes eine kleine, zur Hälfte mit Wasser gefüllte Retorte, an dem anderen Ende in gleicher Weise eine Gasleitungsröhre an, welche in das Wasser der pneumatischen Wanne eintaucht. Man umgiebt den im Ofen befindlichen Theil des Laufes mit brennenden Kohlen und erhitzt ihn allmälig bis zur Rothgluth, während das Wasser in der Retorte durch eine Gaslampe zum Kochen gebracht wird. Der sich entwickelnde Wasserdampf streicht über die glühenden eisernen Drehspäne und wird hier zum Theil zersetzt; das Wasserstoffgas entweicht durch die Gasleitungsröhre und wird in der pneumatischen Wanne oder im Gasometer aufgefangen. Diese Methode der Darstellung ist sehr billig, auch theoretisch sehr interessant, aber das also erhaltene Wasserstoffgas ist ziemlich unrein, namentlich enthält es riechende Kohlenwasserstoffe, die sich gleichzeitig aus dem Kohlenstoffgehalt des Eisens bilden.

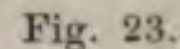
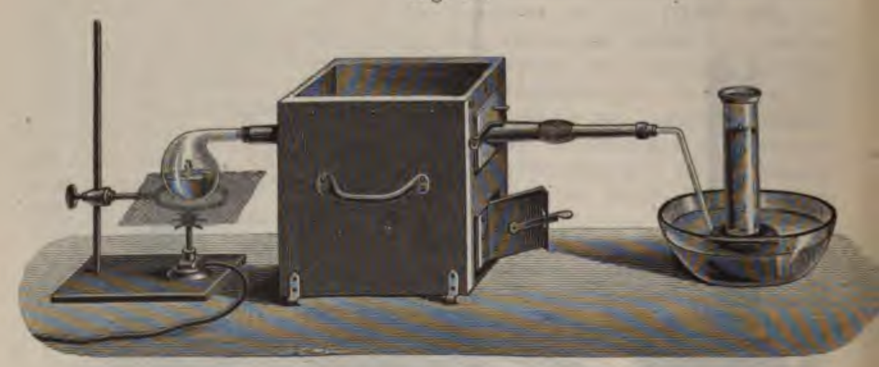


Fig. 23.



c) vermittelst verdünnter Schwefelsäure und Zink.

Die gewöhnlichste, bequemste und ausgiebigste Darstellungsweise des Wasserstoffgases ist die aus Zink, Wasser und Schwefelsäure. Wenn es nicht auf absolute Reinheit ankommt, verfährt man also: Gewalztes und in kleine Stücke zerschnittenes Zinkblech oder granulirtes Zink (dieses erhalten durch Eingiessen des geschmolzenen Metalls in bewegtes Wasser) bringt man in eine Gasentwickelungsflasche und versieht diese mit einem doppelt durchbohrten Kork, in dessen eine Bohrung eine bis auf den Grund der Flasche reichende Trichterröhre eingesetzt wird, während die andere zur Aufnahme der Gasleitungsröhre dient, Fig. 24; um der letzteren eine grössere Beweglichkeit zu ertheilen, ist es zweckmässig, sie aus zwei Stücken herzustellen; aus dem rechtwinkeligen Stück *c* und dem stumpfwinkeligen, unten gekrümmten, und beide Theile durch einen Kautschukschlauch zu vereinigen. Man füllt das Entwickelungsgefäss durch die Trichterröhre zur Hälfte mit Wasser und giesst dann nach und nach die reine concentrirte Schwefelsäure in kleinen Antheilen ein, worauf die Gasentwickelung sofort beginnt. Das Gas darf erst dann aufgefangen werden, nachdem man sich überzeugt hat, dass sämmtliches Knallgas entwichen ist; dies geschieht, indem man in einem Probirröhrchen

das Gas auffängt und anzündet; die Probe muss ohne jede Explosion ruhig abbrennen; schlägt aber die Flamme mit einem pfeifenden Tone in das Röhrchen hinein, so ist noch Knallgas in dem Entwickelungsgefässe vorhanden und das Gas darf noch nicht aufgesammelt oder an der Mündung der Leitungsröhre entzündet werden. Statt des Apparates Figur 24 kann auch eine in Figur 25 abgebildete sogenannte Woulf'sche Flasche benutzt werden; die aus der gleichen Figur ersichtliche Anordnung des Gasleitungsschlauches ist wegen ihrer Handlichkeit sehr zu empfehlen.

Fig. 24.



Das auf diese Weise entwickelte Gas enthält stets mechanisch übergerissene Schwefelsäure und ausserdem geringe Mengen von Schwefelwasserstoff. Will man es davon möglichst befreien, so muss das Gas, bevor es aufgefangen wird, durch eine Waschflasche geleitet werden, welche zur Hälfte mit Kalilauge oder dünner Kalkmilch gefüllt ist; diese Flüssigkeiten hal-

Fig. 25.

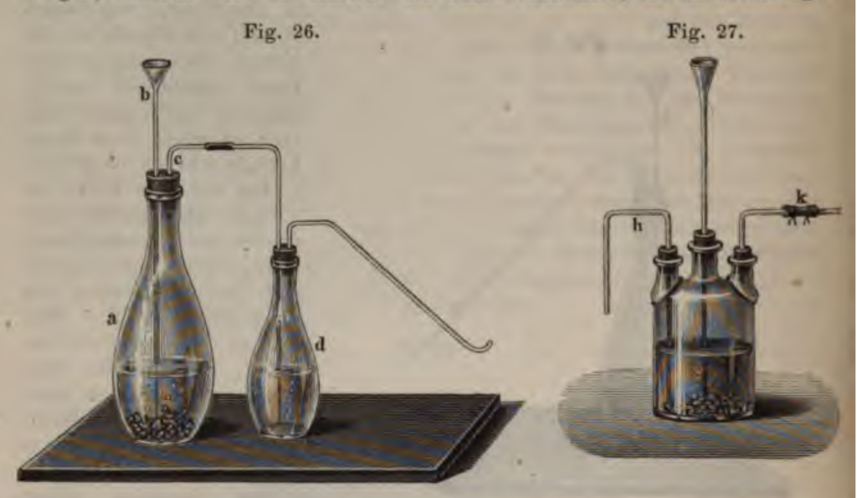


en genannte Verunreinigungen zurück. Fig. 26 (a. f. S.) veranschaulicht die orrichtung.

Wenn grössere Quantitäten Wasserstoffgas bereitet werden sollen, so ist bei es vorgeführten Apparaten der Umstand störend, dass bei zunehmender Conntration der schwefelsauren Zinklösung die Entwickelung des Wasserstoffs er noch sehr träge vor sich geht. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, nimmt

man eine dreifach tubulirte Woulf'sche Flasche, Fig. 27, in deren dritten Tubulus man die heberartig gebogene Glasröhre *h* einsetzt. Geht die Gasentwickelung nur noch träge von statten, so schliesst man die Kautschukverbindung bei *k* vermittelst eines Quetschhahnes oder auch wohl mittelst der Finger; dadurch wird der Austritt des Gases verhindert, im Entwickelungs-

Fig. 26. Fig. 27.



gefässe entsteht ein vermehrter Druck, durch welchen die Flüssigkeit in die Röhre *h* gepresst wird und so zum Ausflusse gelangt. Wenn man dafür Sorge trägt, dass genügend Zink vorhanden ist, so kann man mit diesem Apparate ansehnliche Mengen Wasserstoff bereiten, ohne den Vorgang unterbrechen zu müssen.

Fig. 28.



Trocknen von Gasen.

Auch bei Anwendung von reinem Zink und reiner Schwefelsäure enthält das auf obige Weise dargestellte Wasserstoffgas noch eine Beimengung: es ist durch mechanisch aufgenommenen Wasserdampf feucht; dieser stammt sowohl aus dem Inhalte des Entwickelungsgefässes, das während des Processes sich erwärmt,

als aus dem Wasser der Auffanggefässe. Will man daher Wasserstoffgas trocken aufsammeln, so muss dies über Quecksilber geschehen, nachdem man es vorher durch Röhren geleitet hat, die Substanzen enthalten, welche das Wasser begierig aufnehmen; solche sind Chlorcalcium und concentrirte Schwefelsäure. Das Chlorcalcium giebt man in groben Stücken locker in ein langes und weites Glasrohr, welches zwischen dem Entwickelungsgefässe und der Gasleitungsröhre eingeschaltet wird (s. Fig. 28). Bei Anwendung von Schwefelsäure tränkt man kleine Stücke von Bimsstein mit derselben und füllt sie in eine U-förmige Röhre, Fig. 29. Um die Korke vor zu rascher Zerstörung zu schützen, ist es gut, zwischen dieselben und die mit Schwefelsäure getränkten Bimssteinstücke einen lockeren Pfropfen von Asbest zu bringen. Ehe der Bimsstein in dieser Weise Anwendung findet, muss er vorher mit Schwefelsäure befeuchtet und wohl ausgeglüht werden. Statt des Bimssteines kann man auch mittelgrosse, mit Schwefelsäure befeuchtete Glasperlen verwenden; bei diesen ist ein vorhergehendes Ausglühen selbstverständlich nicht nothwendig.

Zum Auffangen des Wasserstoffgases über Quecksilber bedarf man wegen des hohen Preises des letzteren besonderer Wannen, die meist aus Porcellan oder Gusseisen angefertigt sind; im Uebrigen verfährt man genau so wie beim Auffangen der Gase über Wasser.

Das geringe Volumgewicht des Wasserstoffgases lässt sich durch folgende einfache Experimente darthun.

Fig. 29.

Fig. 30.



Experimentelle Beweise für das geringe Volumgewicht des Wasserstoffs.

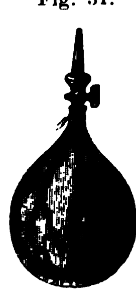
1. Man füllt einen Cylinder mit Wasserstoffgas, verschliesst seine Mündung mit einer Glasplatte, stellt ihn mit der Mündung nach oben, zieht die Glasplatte ab und nähert sofort ein brennendes Kerzchen; das Gas verbrennt mit schwacher Verpuffung. 2. Man füllt einen zweiten Cylinder mit Wasserstoff und verfährt genau in derselben Weise, nur nähert man der Mündung das brennende Kerzchen erst nach Verlauf von 15 bis 20 Secunden; es findet dann eine Verpuffung nicht mehr statt, weil das Gas bereits entwichen ist; das in den Cylinder gesenkte Kerzchen brennt darin ruhig fort. 3. Ein dritter, mit Wasserstoffgas gefüllter Cylinder wird mit der Mündung nach unten gerichtet in einem Halter befestigt. Obgleich die Mündung nicht verschlossen ist, so lässt sich das Gas nach einigen Minuten durch seine Verbrennlichkeit noch nachweisen. 4. Einen vierten Cylinder mit Wasserstoffgas benutzt man, um zu zeigen, dass sich das Gas aus diesem Cylinder in einen anderen überfüllen lässt; zu diesem Zwecke nimmt man einen mit Luft gefüllten Cylinder in die eine Hand, hält ihn senkrecht und mit der Mündung nach abwärts, nimmt in die andere Hand den mit Wasserstoff gefüllten und lässt das Gas durch passende Neigung des Cylinders in den oberen ausströmen; siehe Fig. 30. Nähert man nun dem früher mit Luft, jetzt mit Wasserstoff gefüllten Cylinder ein

brennendes Kerzchen, so erfolgt eine schwache Verpuffung, während in dem anderen Cylinder, wenn die Entleerung vollständig stattgefunden hat, das Kerzchen ruhig fortbrennt. 5. Das geringe specifische Gewicht des Wasserstoffs lässt sich auch mittelst der Wage nachweisen. Man setzt ein mittelgrosses Becherglas, den Boden nach oben gekehrt, auf drei Holzklötzchen, welche auf der Schale einer Wage liegen und bringt diese dann ins Gleichgewicht. Nun lässt man getrocknetes Wasserstoffgas unter das Becherglas einströmen; alsbald wird das Gleichgewicht aufgehoben und die Wagschale mit dem Becherglase steigt. 6. Man kann mit diesem Versuche auch eine quantitative Bestimmung verbinden und so auf eine ziemlich einfache und rasch auszuführende Weise feststellen, dass Wasserstoffgas etwa $14^1/_2$ mal leichter ist als atmosphärische Luft; vergl. hierüber Heumann, „Anleitung zum Experimentiren“, S. 73.

Gleichfalls sehr belehrend sind folgende Versuche.

Eine mit einer Metallfassung und Hahnstellung versehene Rindsblase wird durch Zusammendrücken und Aussaugen von der darin enthaltenen atmosphärischen Luft möglichst entleert und hierauf mit Wasserstoffgas gefüllt, entweder indem man ihn an ein mit Wasserstoff gefülltes Gasometer oder an den Gasentwickelungsapparat Fig. 28 anfügt und so lange Wasserstoffgas einleitet, bis er damit gefüllt ist. Man schliesst hierauf den Hahn, schraubt an die Fassung eine enge Röhre und taucht das Ende derselben in concentrirtes Seifenwasser so ein, dass ein Tropfen desselben hängen bleibt. Oeffnet man nun den Hahn und drückt behutsam die Blase zusammen, so bilden sich an der Mündung der Röhre mit Wasserstoff gefüllte Seifenblasen, die sich ablösen und in die Höhe steigen, wenn sie eine gewisse Grösse erlangt haben und nicht durch zu starkes Drücken platzen. Man kann sie während ihres Aufsteigens in der Luft durch einen Gehülfen anzünden lassen und dadurch zugleich die Verbrennlichkeit des Wasserstoffs zeigen. Fig. 31 zeigt die gefüllte Blase mit der daran geschraubten engen Röhre. Die gute Ablösung der Seifenblase wird erleichtert, wenn man in die Mündung der dann nicht so eng zu nehmenden Röhre einen Strohhalm einsetzt, dessen Ende sternförmig ausgefalzt ist, so dass gewissermaassen ein Schälchen gebildet wird, in welchem die Seifenblasen ruhen.

Fig. 31.



Um durch das Steigen des Luftballons im Kleinen das geringe Volumgewicht des Wasserstoffs zu zeigen, füllt man einen mindestens 15 cm im Durchmesser haltenden Ballon von Goldschlägerhäutchen oder Collodium, wie solche jetzt leicht im Handel zu haben sind, mit vollkommen trockenem Wasserstoffgase auf folgende Weise. Man befreit ihn durch Drücken von der darin enthaltenen Luft und befestigt ihn mit seiner Oeffnung an dem Gasentwickelungsapparate, Fig. 28, oder an einem mit Wasserstoffgas gefüllten Gasometer; in diesem Falle muss man zwischen dem letzteren und dem Ballon zum Trocknen des Gases eine Chlorcalciumröhre anbringen; das Befestigen wird erleichtert, wenn man das Ende der Gasleitungsröhre zu einer birnenförmigen Spitze auszieht. Ist der Ballon gefüllt, so binde man ihn oberhalb der Spitze mittelst eines seidenen Fadens ab, löse den Faden unterhalb der Birne und lasse ihn steigen; er erhält sich so lange an der Zimmerdecke, bis durch seine Poren der Wasserstoff wiederum aus- und atmosphärische Luft eingetreten ist.

Wendet man Ballons von Kautschuk an, wie sie gegenwärtig in den Handel kommen, so muss die Füllung unter erhöhtem Drucke vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke schaltet man zwischen den Wasserstoffgas enthaltenden

Gasometer und den zu füllenden Ballon eine einfache Druckpumpe ein, durch welche das durch Chlorcalcium getrocknete Wasserstoffgas so lange in den Ballon eingepresst wird, bis er sich genügend gefüllt hat und prall geworden ist. Fig. 32 versinnlicht die Vorrichtung.

Brennbarkeit des Wasserstoffs.

Dass der Wasserstoff ein brennbares Gas ist, lässt sich am einfachsten mittelst des Apparates Fig. 33 (a. f. S.) zeigen, dessen Einrichtung keiner näheren Beschreibung bedarf. Aus den Gründen, die oben S. 59, 60 ausführlich entwickelt worden sind, darf man das Gas erst dann entzünden, wenn alle atmosphärische Luft aus dem Entwickelungsgefässe entwichen ist. Zündet man das ausströmende Gas vorher an, so erfolgt unausweichlich Explosion und Zertrümmerung des Apparates. Bei diesem, so wie allen ähnlichen Versuchen, wo ausströmende, aus Flüssigkeiten sich entwickelnde Gase angezündet werden sollen, ist es zweckmässig, das in die Entwickelungsflasche reichende Ende der Glasröhre, durch welche das Gas ausströmt, schräg abzu-

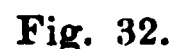
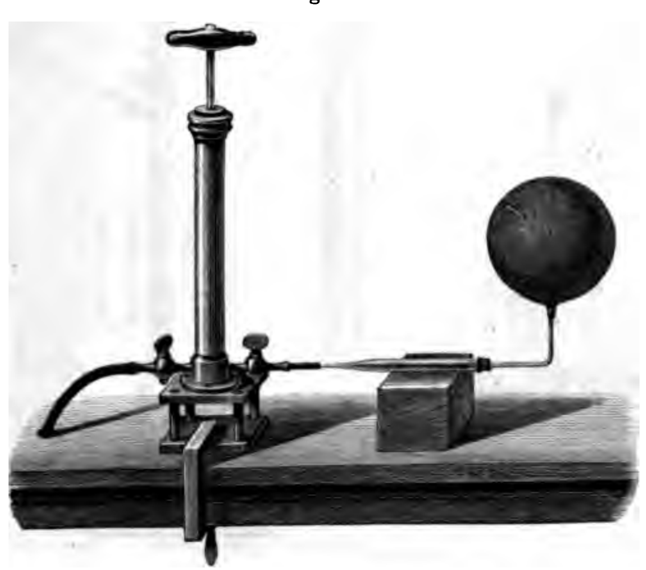


Fig. 32.



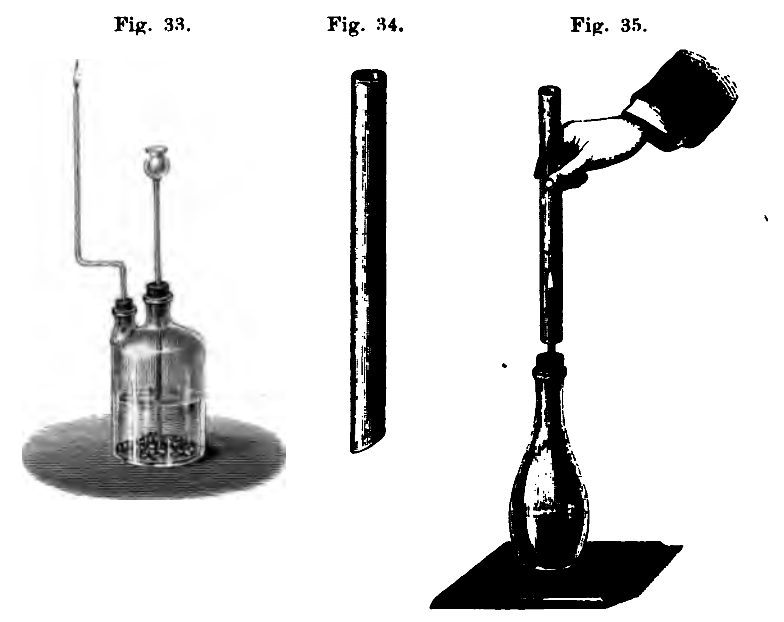
schleifen, wie es Fig. 34 (a. f. S.) veranschaulicht; man bewerkstelligt dies am leichtesten auf einem nassen, feinkörnigen Sandsteine. Dadurch wird vermieden, dass die untere Oeffnung dieser Röhre durch das in Tropfen daran sich verdichtende Wasser geschlossen wird, wodurch die regelmässige Ausströmung des Gases eine Unterbrechung erleidet. Versäumt man diese Vorsichtsmaassregel, so zuckt die Wasserstoffflamme fortwährend, erlischt auch manchmal ganz.

Chemische Harmonika.

Hält man über den Apparat Fig. 33 oder den noch einfacheren, wie ihn Fig. 35 (a. f. S.) zeigt, nachdem man das Gas angezündet hat, vollkommen trockene, nicht zu enge Glasröhren, wie es in letztgenannter Figur veranschaulicht ist, so entstehen je nach Weite und Länge der Röhren Töne von verschiedener Höhe; kleine Flammen erfordern kurze und enge, grosse dagegen weite und lange Röhren. Nothwendige Bedingungen zum Gelingen des Versuches sind, dass die Gasentwickelung nicht zu stürmisch stattfindet, dass die

Ausströmungsöffnung des Gases möglichst eng, die Glasröhre nicht zu kurz sei; bis der Ton entstanden ist, darf die Flamme nur wenige, etwa 4 bis 5 cm in die Röhre hineinragen. Diese Art, Töne zu erzeugen, nannte man chemische Harmonika. Man war lange der Meinung, dass sie eine besondere Eigenthümlichkeit der Wasserstoffflamme sei. Neuere Beobachtungen haben aber dargethan, dass durch jede Flamme Töne hervorgerufen werden können. Das Phänomen wird jetzt nach Tyndall gemäss der Theorie der Zungenpfeifen erklärt; die Flamme stellt die vibrirende Zunge, die Glasröhre die Pfeife dar. Nach Wheatstone's und Faraday's Meinung entsteht der Ton durch sehr zahlreiche, rasch auf einander erfolgende Explosionen, indem die Flamme jeden Augenblick verlösche und sich sofort wieder bilde. In der That lässt sich auch die Discontinuität der Flamme vermittelst eines rotirenden Spiegels nachweisen. Indess lässt die letztere Deutung gewisse Punkte unerklärt.

Fig. 33. Fig. 34. Fig. 35.



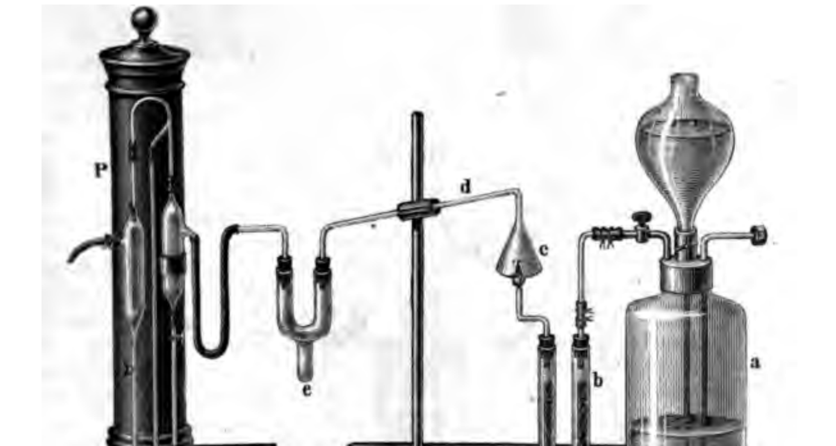
Das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs ist Wasser.

Das Product der Verbrennung des Wasserstoffs in der Luft oder im Sauerstoffgase ist Wasser. Dies wird durch folgenden Versuch, Fig. 36, bewiesen. Das in dem gläsernen Gasbehälter *a* enthaltene Wasserstoffgas gelangt durch Oeffnen des Hahnes in die mit Chlorcalcium gefüllte U-Röhre *b*, wird hier vollkommen getrocknet und entweicht aus der bajonnetförmig gebogenen Glasröhre bei *c*. Man zündet das Gas hier an und stülpt über die Flamme einen Glastrichter von 6 bis 8 cm Weite, welcher in der aus dem Holzstiche ersichtlichen Weise an eine ungefähr $^3/_4$ bis 1 m lange und ungefähr 1 cm weite Glasröhre *d* angeschmolzen ist. Diese Röhre ist mit dem zur Aufnahme des gebildeten Wassers bestimmten Rohre *e*, und dieses mit der Wasserluftpumpe oder einer anderen Aspiratorvorrichtung in luftdichter Verbindung. Die Röhre *e* kann auch durch eine weite, mit doppelt durchbohrtem Stopfen versehene Proberöhre ersetzt werden. Auch kann der Trichter, statt an das Rohr *d* angeschmolzen zu sein, vermittelst eines Korkes oder eines Kautschukschlauches

an dasselbe befestigt werden. In der Abbildung ist die Röhre *d* des Raumes wegen verkürzt dargestellt. Die Wasserstoffflamme, die man aus einer weiten Mündung brennen lässt, vergrössert man nur allmälig, um das Springen des Trichters zu verhüten; auch lässt sich die Aspiration leicht so reguliren, dass kein unverdichteter Wasserdampf in die Aspirationsvorrichtung gelangt. Von 20 Liter Wasserstoffgas bekommt man in einer halben Stunde 15 bis 16 g Wasser (Wöhler). Damit der Versuch überzeuge, muss das Gas vorher durch Chlorcalcium völlig getrocknet werden, hierzu dient die Röhre *b*; denn sonst könnte der Einwand gemacht werden, das Wasser stamme von der aus dem Gasentwickelungsapparate mit übergerissenen Feuchtigkeit.

Da die Brennbarkeit organischer Körper darin besteht, dass ihr Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt sich mit dem Sauerstoff der Luft unter Licht- und

Fig. 36.



Wärmeentwickelung verbindet, so ist klar, dass der Wasserstoff das Verbrennen solcher Stoffe nicht unterhalten kann. Man pflegt diese Thatsache gewöhnlich so auszudrücken: der Wasserstoff ist brennbar, aber er unterhält das Verbrennen anderer Körper nicht. Um dies experimentell zu beweisen, füllt man einen Cylinder mit Wasserstoffgas, hebt ihn aus der pneumatischen Wanne mit der Mündung nach unten gekehrt heraus und führt sogleich eine, auf einem gebogenen Drahte befestigte brennende Wachskerze, wie es Fig. 37 (a. f. S.) zeigt, in denselben ein: das Gas entzündet sich an der Mündung, aber die Kerze erlischt in dem oberen Raume.

Experimente mit Knallgas.

Die bequemste und gefahrloseste Art, um die Entzündung und Explosion des Knallgases zu zeigen, ist folgende, Fig. 38 (a. f. S.). Man füllt eine an ihrem oberen Ende mit einer Metallfassung und einem Hahn *s* versehene Glocke *c* mit Wasser, bringt sie auf die Brücke der pneumatischen Wanne, füllt sie zu zwei Drittheilen

mit Wasserstoffgas und verdrängt das noch übrige Drittheil Wasser mit Sauerstoffgas, den man aus einem Gasometer zutreten lässt. Hieraufschraubt man an das obere Ende der Glocke, ohne den Hahn zu öffnen, eine mit einem

Fig. 37. Fig. 38.

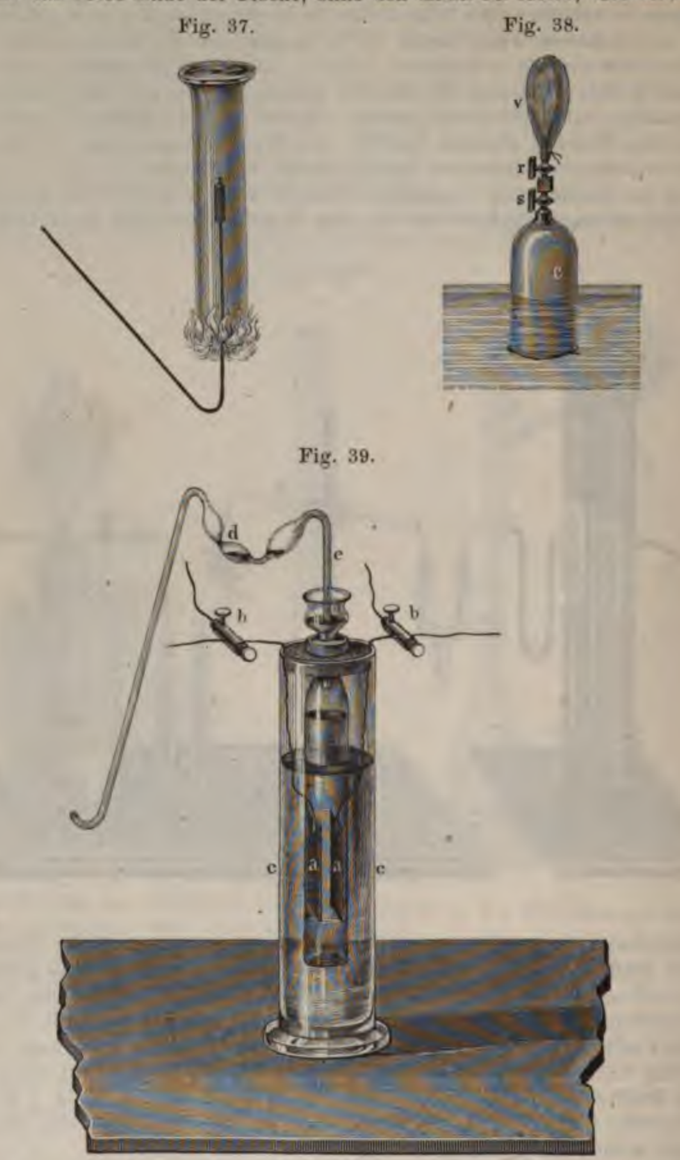


Fig. 39.

Hahn *r* versehene Metallfassung, an die eine vorher gut in Wasser aufgeweichte und durch Drücken von Luft befreite Blase *v* luftdicht angefügt ist, öffnet sodann beide Hähne *r* und *s* und drückt die Glocke in das Wasser der pneuma-

tischen Wanne herab, wodurch das Gasgemisch in die Blase getrieben wird. Reicht die in der Glocke befindliche Gasmenge nicht hin, um die Blase vollständig zu füllen, so schliesst man die Hähne, füllt die Glocke auf soeben beschriebene Weise zu einem zweiten Male mit dem Gasgemische und lässt dieses wiederum in die Blase übertreten. Hierauf schliesst man die Hähne, schraubt die Blase sammt der dazu gehörigen Messingfassung ab und schraubt nun an letztere eine enge, mit Metallfassung versehene Glasröhre. Die Mündung dieser Glasröhre taucht man in eine mit concentrirtem Seifenwasser gefüllte Porcellanschale, öffnet den Hahn und bringt durch geeignetes Drücken der Blase in dem Seifenwasser einen grossblasigen Schaum hervor, den man mit einer brennenden, an einem Rohre befestigten Kerze berührt, wodurch das darin enthaltene Knallgas entzündet und unter Feuererscheinung und einem sehr heftigen Knalle verbrannt wird. Der Hahn der Blase muss vorher geschlossen und die Röhre aus dem Seifenwasser gezogen werden, damit nicht etwa die Entzündung sich in das Innere der Blase fortpflanzt.

Will man mit Knallgas gefüllte kleine Glasflaschen explodiren lassen, so umwickele man sie vorher mit einem Tuche, da sie meist zerschmettert werden.

In kleineren Laboratorien hat man nicht immer Sauerstoffgas zur Verfügung, und ihn eigens zur Herstellung von Knallgas auf die soeben beschriebene Weise zu bereiten, ist mit mancherlei Umständlichkeiten verknüpft. Um diesen zu entgehen, kann man das Knallgas auch auf elektrolytischem Wege darstellen. Hierzu eignet sich der in Fig. 39 abgebildete Apparat. Die beiden Polplatten *a a* befinden sich in dem inneren Gefässe, in welches die Gasleitungsröhre *e d* luftdicht eingefügt werden kann; das Wasser wird mit Schwefelsäure angesäuert. Sobald man die Drähte *b b* mit den Polen einer Batterie in Verbindung bringt, entwickeln sich an den beiden Polplatten Sauerstoff- und Wasserstoffgasblasen, die nach oben steigen und durch die Gasleitungsröhre in die vorhin beschriebene, mit Wasser gefüllte und in der pneumatischen Wanne befindliche Glasglocke sofort übergeführt werden können; von dieser aus presst man das Gas in die Blase und verfährt im Uebrigen ganz wie oben gesagt wurde. Man kann auch an der Mündung der Gasleitungsröhre des Apparates kleine Collodiumballons, so wie sie jetzt billigst im Handel zu haben sind, befestigen und diese so unmittelbar mit Knallgas füllen. Nach ihrer Füllung unterbindet man sie mit einem seidenen Faden und entzündet sie an einer Gasflamme. Man kann auch den in Fig. 48 (s. Experimente beim Wasser) abgebildeten Apparat benutzen; die Mündungen der Röhren *d d* werden dann durch den Bügelfortsatz *B* vereinigt.

Um die Entzündung des Knallgases durch Platinschwamm zu zeigen, füllt man kleine Glasflaschen zu zwei Drittheilen mit Wasserstoff und zu einem Drittheile mit Sauerstoff, umwickelt sie sorgfältig mit einem Tuche und führt den an einem ziemlich langen Stabe befestigten Platinschwamm in das Gas ein.

Um das Erglühen des Platinschwammes, wenn auf denselben Wasserstoffgas strömt, anschaulich zu machen, genügt es, nahe an die Mündung eines Wasserstoffentwickelungsapparates, etwa des in Fig. 33 abgebildeten, ein Stückchen Platinschwamm zu halten. Am anschaulichsten wird diese Erscheinung durch die Döbereiner'sche Wasserstoffgaszündmaschine, Fig. 40 (a. f. S.). Der Apparat besteht aus dem äusseren Gefässe *c* und der inneren Glocke, in welcher der Zinkblock *b* aufgehängt ist; beide Gefässe sind durch eine übergreifende Metallfassung geschlossen; auf der letzteren befindet sich bei *e* ein Hahn, welcher beim Niederdrücken dem in der Glocke enthaltenen Wasserstoff oder, im Anfange, der darin befindlichen atmosphärischen Luft das Entweichen gestattet.

Döbereiner's Zündmaschine.

Ist der Hahn geschlossen, so verhindert die so abgesperrte Luft, dass die im äusseren Gefässe befindliche verdünnte Schwefelsäure in die Glocke eintrete und in Berührung mit dem Zinkblock Wasserstoff entwickele; wird er aber durch Niederdrücken geöffnet, so dringt die Schwefelsäure ein und die Wasserstoffentwickelung beginnt, der Wasserstoff strömt auf den in der Metallhülse *f* befindlichen Platinschwamm, dieser geräth sofort in das Glühen und entzündet dadurch den Wasserstoff (vergl. S. 61). Wird der Hahn wiederum geschlossen, so sammelt sich der Wasserstoff in der Glocke an, drängt die Schwefelsäure aus derselben hinaus, wodurch die Wasserstoffentwickelung von selbst aufhört.

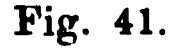
Fig. 40.



Entzündung des Knallgases durch den elektrischen Funken.

Die Entzündung des Knallgases durch den elektrischen Funken kann man in einer Eudiometerröhre (s. Fig. 123) oder mittelst der elektrischen Pistole bewerkstelligen.

Die bequemste Methode, um die durch die Verbrennung des Knallgases entwickelte intensive Hitze und ihre Wirkungen zur Anschauung zu bringen, besteht in der Anwendung des Knallgasgebläses, von welchem es verschiedene Constructionen giebt, von denen aber folgende den Vorzug verdienen dürften. Bei allen Knallgasgebläsen kommt es darauf an, die Gasmischung nicht aus einem gemeinschaftlichen Behälter austreten zu lassen, was beim Anzünden sofort die gefährlichsten Explosionen zur Folge haben würde, sondern die einzelnen Gase aus verschiedenen getrennten Gasbehältern so in

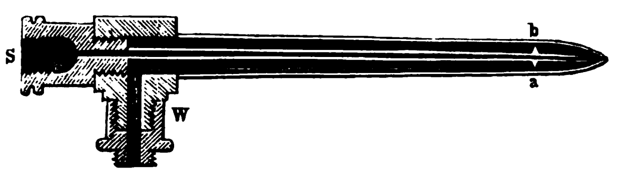


eine Ausströmungsröhre zu leiten, dass sie erst nahe an der Mündung derselben zusammenkommen. Dies wird sehr zweckmässig durch das Ansatzrohr von Maugham bewerkstelligt, Fig. 41.

Maugham's Ansatzrohr.

Dieses aus Metall verfertigte Ansatzrohr hat einen engen, bei der Schraube *S* beginnenden und bis zur Mündung führenden und einen weiteren bei *W* seit-

Fig. 41.



lich in das Rohr eintretenden und den ersteren umgebenden Canal; bei *a* ist an dem inneren Canale ein Ring angebracht, der verhütet, dass das vorn ausströmende Gasgemenge sich zu weit nach hinten verbreitet.

Mittelst der am Ansatzrohre bei *S* befindlichen Schraube schraubt man dasselbe an ein mit Sauerstoffgas gefülltes Gasometer und verbindet die seitliche Oeffnung bei *W* durch einen Kautschukschlauch mit einem Gasometer, welcher Wasserstoff enthält, Fig. 42. Man lässt zuerst durch den Kautschukschlauch Wasserstoff einströmen, zündet diesen nach einiger Zeit an der Mündung des Ansatzrohres an und öffnet hierauf theilweise den Hahn des Sauerstoffgasometers. Die anfangs grosse Wasserstoffflamme zieht sich nach dem

Zuleiten sehr zusammen; man regulirt die Sauerstoffzufuhr mittelst des Hahnes so, dass die Wasserstoffflamme möglichst klein erscheint; ist das bewerkstelligt, so darf man überzeugt sein, dass das Wasserstoff- und Sauerstoffgas in dem Verhältniss ihrer Wasserbildung zusammentreten. Hält man in diese Flamme nun einen Platindraht, so schmilzt er wie Wachs ab; ebenso schmelzen Pfeifenthon und Quarz. Hält man das Platin ziemlich lange in die Flamme, so verbrennt es sogar unter Funkensprühen.

Dieser einen Form des Knallgasgebläses ist noch eine zweite an die Seite zu stellen, welche von Deville und Debray erdacht wurde, um grössere Mengen von Platin in einer Operation zu schmelzen, Fig. 43. Auch dieses Gebläse ist so eingerichtet, dass Wasserstoff und Sauerstoff erst kurz vor dem Austritte aus dem Gebläseapparate sich mischen. Derselbe besteht aus einer weiteren kupfernen Röhre, die unten in ein Platinrohr ausgeht, und in welche

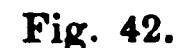


Fig. 42.

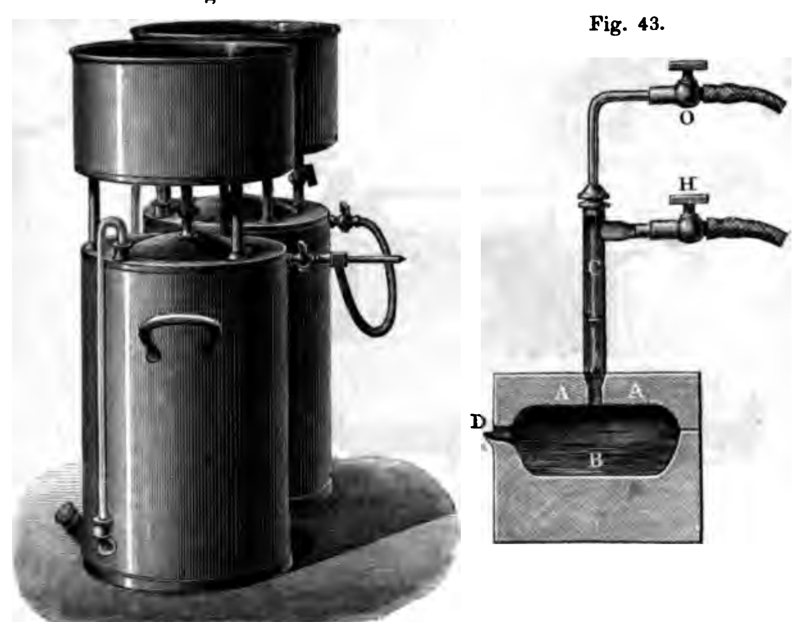


Fig. 43.

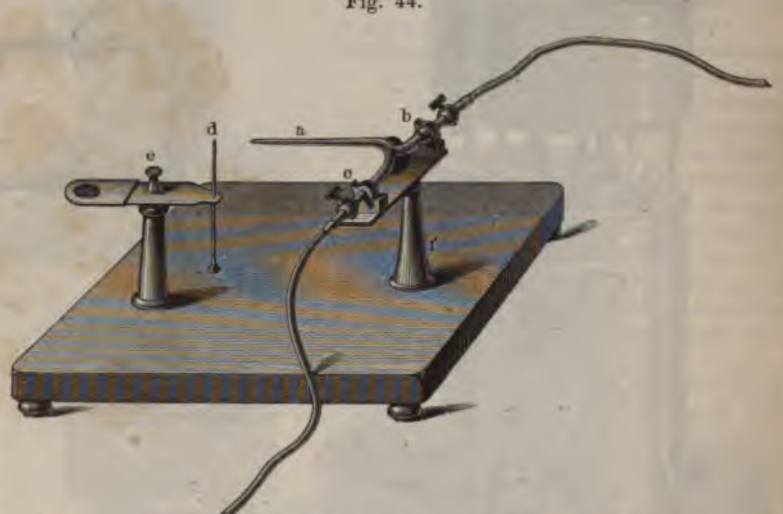
durch den Hahn *H* Wasserstoff eingeleitet wird. In diese weitere Röhre ist von oben her eine zweite engere eingesetzt, welche gleichfalls in ihrem oberen Theile von Kupfer ist, während ihre Mündung aus Platin besteht; sie kann nach Bedürfniss höher oder tiefer gestellt werden; durch den Hahn *O* wird diesem Rohre Sauerstoff zugeführt. Zum Schmelzgefässe dient ein Block aus gebranntem Kalk; derselbe wird durchsägt und die beiden Stücke werden so ausgehöhlt, wie Fig. 43 es zeigt. Der untere Theil *B* ist zur Aufnahme des zu schmelzenden Platins bestimmt, der obere Theil *A* enthält eine Oeffnung, in welche der Platinansatz der Gebläsevorrichtung eingesenkt wird. Mittelst einer solchen Vorrichtung haben Deville und Debray 50 kg Platin auf einmal geschmolzen; in noch grösseren Dimensionen brachten Matthey und Johnson in London den Apparat in Anwendung.

Ausser diesen durch die intensive Hitze bewirkten Erscheinungen kann man durch die Knallgasflamme auch ein sehr intensives Licht erzeugen. Hält man nämlich in dieselbe ein fein zugespitztes Kreidestück, so wird dieses weissglühend und strahlt einen so intensiven Lichtglanz aus, dass er von dem Auge nicht ertragen wird. Man hat dieses Licht auf Drummond's Vorschlag zum Signallicht versuchsweise benutzt; der hohe Preis war Veranlassung, dass man es bei einem blossen Versuche bewenden liess. Eine weitere Verbreitung hat das Licht gefunden bei Darstellungen von Nebelbildern, Chromatropen, mikroskopischen Objecten, endlich in der medicinischen Diagnostik zur Beleuchtung der tieferen Partien des Schlundes und des Kehlkopfes.

Drummond's Licht.

Um das Knallgaslicht für Vorlesungen in Anwendung zu bringen, benutzt man gewöhnlich den in Fig. 44 dargestellten Apparat. Durch *b* gelangt aus einem Gasometer Sauerstoffgas, durch *c* Wasserstoffgas in die der Maugham'schen ähnliche Röhre *a*, in der die beiden Gase bis zur Ausmündung getrennt strömen und sich hier erst vermischen; *d* ist ein Metalldorn, der sich auf- und abwärts und durch die Vorrichtung bei *e* sich auch nach vor- und rückwärts bewegen lässt; derselbe ist bestimmt, die Kreide zu dem Drummond'schen Kalklicht, den Pfeifenstiel mit dem Quarzsplitter etc. zu tragen. Die Vorrichtung *a b c* auf dem Stative *f* ist um ihre Achse nach auf- und abwärts beweglich. Ein sehr glänzendes Licht erhält man, wenn man statt des Kreidekegels einen Magnesiastift nach Caron anwendet; reine kieselfreie Magnesia wird mit etwas Wasser angefeuchtet, in Formen von gehärtetem Stahl gepresst und nochmals gebrannt. Einen gleich günstigen Effect geben Zirkonerdestifte; gebrannte Zirkonerde wird mit borsäurehaltigem Wasser angeknetet und aus der Masse werden Stifte geformt, die bei Rothgluth in eisernen Formen gebrannt werden. Statt des Wasserstoffgases kann man in den Knallgasgebläsen auch Leuchtgas verwenden. Sehr schöne Lichterscheinungen erzielt man auch mit der S. 54 beschriebenen Mitscherlich'schen Lampe.

Fig. 44.



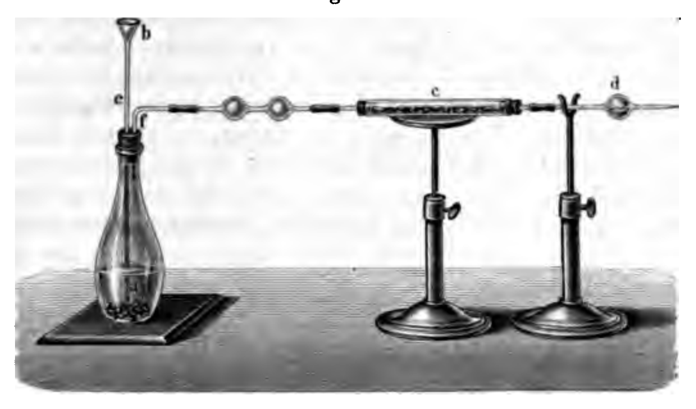
Reduction von Kupferoxyd durch Wasserstoff.

Die kräftig reducirenden Wirkungen des Wasserstoffs lassen sich am besten dadurch zeigen, dass man über Metalloxyde, die erhitzt werden, Wasserstoffgas leitet. Einen hierzu dienenden Apparat zeigt Fig. 45.

Ein Wasserstoffentwickelungsapparat *a* ist mit einer Trichterröhre *b*, mit der Chlorcalciumröhre *c* und diese mit einer Kugelröhre *d*, in welcher sich



Fig. 45.



Kupferoxyd befindet, luftdicht verbunden. Man erhitzt die Kugel der Kugelröhre und lässt das in *c* getrocknete Wasserstoffgas darüber strömen. Das Oxyd wird alsbald reducirt und nimmt die bekannte rothe Farbe des Kupfers an.

Chemische Gleichungen. Stöchiometrie.

In der Chemie des Sauerstoffs und des Wasserstoffs haben wir von unseren chemischen Formeln eine neue, gleichfalls höchst wichtige Verwendungsweise kennen gelernt: wir formten daraus Gleichungen. So drückten wir z. B. die Darstellung des Sauerstoffs aus chlorsaurem Kali durch die Gleichung aus (S. 35):

$$KClO_3 = KCl + 3O.$$

Diese Gleichung sagt 1): dass 1 Molecül chorsauren Kalis unter den entsprechenden Verhältnissen zerfällt in 1 Molecül Chlorkalium und 3 Atome Sauerstoff. Nun besitzt das chlorsaure Kali das Moleculargewicht = 122,6, das Chlorkalium = 74,6, der Sauerstoff das Atomgewicht = 16. 3 Atome also: 3 . 16 = 48. Setzen wir diese Zahlen unter die entsprechenden Symbole, so erhalten wir den Ausdruck:

$$\begin{aligned} KClO_3 &= KCl + 3O \\ 122{,}6 &= 74{,}6 + 48 \end{aligned}$$

Daraus folgt 2): dass dieselbe Gleichung auch über alle quantitativen Verhältnisse, in welchen die Zersetzung erfolgt, den genauesten Aufschluss giebt; nur muss man den einzelnen Gliedern der Gleichung ihre

Moleculargewichte, wenn es Atome von Elementen bedeuten, ihre Atomgewichte, beziehentlich die Multipla derselben beifügen. Es ist klar, dass jeder beliebigen anderen chemischen Gleichung dieselbe doppelte Bedeutung zukommt. Folglich ist jede chemische Gleichung ein kurz gefasster, höchst präciser Ausdruck für die qualitativen Veränderungen, welche die darin symbolisch dargestellten Verbindungen bei chemischen Umsetzungen erleiden und es bedarf nur einer kleinen Rechnung, um auch die relativen Gewichtsmengen zu finden, in welchen diese Umsetzungen stattfinden. Hat man dann die betreffenden Moleculargewichte berechnet und eingesetzt, so kann man vermittelst einer Proportion alles erfahren, was man bei beliebig gegebenen Gewichtsmengen erhält oder welche Gewichtsmengen von einer Verbindung nothwendig sind, um die verlangte Gewichtsmenge eines daraus darstellbaren Körpers zu erhalten.

Z. B. 1): Es ist nöthig zu wissen, wie viel Gramm Sauerstoff man aus 100 g chlorsauren Kalis erhält. Man erfährt dies durch die Proportion:

$$\begin{array}{l} KClO_3 : 3O \quad\quad g \\ 122{,}6 : 48 = 100 : x. \end{array}$$

$$x = \frac{48 \,.\, 100}{122{,}6} = 39{,}1 \,..\, g \text{ Sauerstoff.}$$

2) Oder man fragt: wie viel Chlorkalium bleibt dabei als Rückstand?

$$\begin{array}{l} KClO_3 : KCl = g : x \\ 122{,}6 : 74{,}6 = 100 : x. \end{array}$$

$$x = \frac{74{,}6 \,.\, 100}{122{,}6} = 60{,}8 \,..\, g \text{ Chlorkalium.}$$

3) Man will 80 g Sauerstoff darstellen und die dazu nothwendige Gewichtsmenge chlorsauren Kalis berechnen:

$$\begin{array}{l} 3O : KClO_3 = g \\ 48 : 122{,}6 = 80 : x. \end{array}$$

$$x = \frac{122{,}6 \,.\, 80}{48} = 204{,}3 \,..\, g \text{ chlorsaures Kali.}$$

Die Entwickelung des Sauerstoffs aus Mangansuperoxyd verläuft im Sinne der Gleichung (S. 36):

$$3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + 2\,O;$$

3 Molecüle Braunstein = 3 . 87 = 261 Gewthle. geben somit nur 2 Atome Sauerstoff = 2 . 16 = 32 Gewthle. Soll nun berechnet werden, wie viel Braunstein man bedarf, um 50 g Sauerstoff darzustellen, so erfährt man dies durch die Proportion:

$$\begin{array}{l} 2O \quad 3MnO_2 \quad\quad g \\ 32 : 261 = 50 : x. \end{array}$$

$$x = \frac{261 \,.\, 50}{32} = 407{,}8 \,..\, g \text{ Braunstein.}$$

Man bedarf also zur Darstellung von 50 g Sauerstoff 407,8 g Braunstein.

Diese und alle ähnlichen Rechnungen enthalten die Annahmen, dass die zur Darstellung angewandten Verbindungen genau die Zusammensetzung besitzen, welche den Moleculargewichten derselben entsprechen, also absolut chemisch rein seien, ferner, dass die Zersetzung auch vollkommen zu Ende geführt werde. Da erstere Voraussetzung fast nie, letztere wenigstens in den angeführten Fällen kaum zu erreichen ist, so folgt, dass man immer etwas weniger erhalten wird, als man berechnet hat. Ueberhaupt ist zu merken, dass alle unsere chemischen Gleichungen gleichsam ein ideales Schema repräsentiren; manchmal erleidet dasselbe in der Wirklichkeit durch Processe secundärer Art, die in dem Schema gar nicht berücksichtigt werden können, weil sie nicht genügend studirt sind, eine sehr wesentliche Abänderung.

Bei Anfängern stösst man sehr häufig auf die Neigung, chemische Gleichungen auswendig zu lernen. Das ist einestheils eine unnöthige Ueberladung des Gedächtnisses, anderntheils verleitet es zu einer mechanischen, geistlosen Auffassung, die schliesslich auf das ganze Formelwesen übertragen wird. Was man bei einer chemischen Gleichung wissen muss, ist Folgendes: 1) Die Formeln der Verbindungen, welche zersetzt werden, 2) die Art ihrer Zersetzung, d. h. also die Formeln derjenigen Verbindungen, welche das Product der Zersetzung sind. Daraus construirt man unter Beachtung des rechnerischen Grundsatzes, dass bei einer Gleichung die Summen auf beiden Seiten des Gleichheitszeichens dieselben sein müssen, die Gleichung in dem Moment, in welchem man sie braucht. Das erfordert allerdings einige Uebung, aber die darauf verwendete Zeit kommt der Klarheit und Präcision der Auffassung zu Gute und das Gedächtniss wird nicht mit Vorstellungen belastet, die überflüssig sind, weil sie an der Hand leitender Grundsätze jeden Augenblick reproducirt werden können.

Sollen quantitative Berechnungen ausgeführt werden; so verfährt man am besten immer so, wie vorhin und S. 35 u. 63 gezeigt wurde: man construirt die Gleichung, welche die Zersetzung ausdrückt, schreibt die Molecular- oder Atomgewichte unter die Stoffe, welche in Frage kommen und berechnet dann nach den Grundsätzen der Proportionslehre das, was man wissen will.

Alles, was auf die quantitativen Berechnungen der Elemente und Verbindungen Bezug hat, bezeichnet man als Stöchiometrie (von *στοιχειον* Grundstoff, *μετρειν* messen).

Beziehungen der Gewichts- und Raummengen der Gase; Verhalten der letzteren zu Temperatur und Druck.

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, dass es sehr leicht ist zu berechnen, wie viel chlorsaures Kali oder Braunstein man zur Her-

stellung einer bestimmten Gewichtsmenge Sauerstoff nöthig hat. Ebenso leicht wäre es, aus den auf Seite 63 gegebenen Gewichtsverhältnissen zu bestimmen, wie viel man Zink braucht, um eine bestimmte Gewichtsmenge Wasserstoff darzustellen. Nun sind aber Gase Körper, welche vermöge ihrer physikalischen Beschaffenheit zunächst gemessen werden. Es wird also nothwendig sein anzugeben, welche Beziehungen zwischen den Gewichts- und Raummengen der Gase obwalten.

Setzt man bei Feststellung der Volumgewichte der Gase den Wasserstoff = 1, so verhalten sich bei elementaren Gasen die Volumgewichte wie die Atomgewichte. Nun wiegt 1 Liter Wasserstoff = 0,0896 g; demnach muss das Gewicht von 1 Liter Sauerstoff 16 mal, von einem Liter Chlor 35,5 mal grösser sein. Allgemein ausgedrückt: man erhält das Gewicht von dem Liter eines elementaren Gases, wenn man sein Atomgewicht mit 0,0896 g multiplicirt.

1 Liter Sauerstoff wiegt = 0,0896 g × 16 = 1,4336 g
1 „ Chlor „ = 0,0896 g × 35,5 = 3,1808 g.

Bei zusammengesetzten Gasen aber beträgt das Volumgewicht nur die Hälfte von dem Moleculargewicht. Will man also das Gewicht von dem Liter eines zusammengesetzten Gases erfahren, so muss man sein Moleculargewicht mit 2 dividiren und 0,0896 g mit dem erhaltenen Quotienten multipliciren.

Diese so erhaltenen Gewichtsmengen nehmen aber nur dann genau 1 Liter ein, wenn die Temperatur = 0° und der Druck der mittlere ist, also durch einen Barometerstand von 760 mm ausgedrückt wird. Diese Bedingungen sind aber in der Praxis nie vereint. Handelt es sich also um genaue Messungen, so müssen Umrechnungen vorgenommen werden. Dieselben stützen sich auf folgende Eigenschaften der Gase:

1. Alle Gase dehnen sich beim Erwärmen gleichmässig aus. Durch sorgfältige Versuche ist festgestellt worden, dass jedes Gas bei Erhöhung seiner Temperatur um je 1° des hunderttheiligen Thermometers eine Ausdehnung und, dem entsprechend, bei Abnahme seiner Temperatur um dieselbe Grösse, eine Zusammenziehung erleidet, welche $\frac{1}{273} = 0,00366$ seines Volumens beträgt.

Nimmt also ein Gas bei 0° 273 Raumtheile ein, so beträgt sein Volumen:

bei 1° . . . . 274 Raumtheile
„ 2° . . . . 275 „
„ $t°$ . . . . 273 + $t°$ „

Will man wissen, welchen Raum 1 Liter Sauerstoff = 1000 ccm, gemessen bei 0°, einnimmt, wenn die Temperatur auf 20° steigt, so hat man sich zu erinnern, dass 273 Raumtheile von 0° zu 273 + 20 = 293 Raumtheilen bei 20° werden. Man erhält demnach die Proportion:

273 : 293 = 1000 : x
x = 1073,2 . . ccm Sauerstoff.

2. Alle Gase vermindern unter demselben Drucke ihr Volumen ganz gleichmässig; die Beziehungen zwischen Volumen und Druck der Gase werden durch das Boyle-Mariotte'sche Gesetz ausgedrückt. Es heisst: das Volumen der Gase verhält sich umgekehrt wie der Druck, welcher darauf lastet. Unter gewöhnlichen Umständen stehen die Gase unter dem Drucke der atmosphärischen Luft; dieser aber ist, wie bekannt, ein fortwährend wechselnder. In dem Maasse also, wie derselbe steigt oder fällt, werden die Gase ihr Volumen verkleinern oder vergrössern: es wird sich immer umgekehrt proportional zu demselben verhalten. Sollen nun die Räume, welche verschiedene Gase bei verschiedenem Atmosphärendruck einnehmen, unter einander vergleichbar gemacht oder sollen die Gewichte, welche sie unter diesen Umständen repräsentiren, genau berechnet werden, so ergiebt sich die Nothwendigkeit, einen gleichen Atmosphärendruck anzunehmen. Aus diesem und dem unter 1. vorgetragenen Grunde ist man übereingekommen, als Normaltemperatur 0° und als Normaldruck den zu wählen, welcher durch eine Quecksilbersäule von 760 mm Höhe dargestellt wird.

Gesetzt, ein Gas nehme bei einem Barometerstande von 755 mm 1000 ccm ein und es soll berechnet werden, wie gross sein Volumen bei Normaldruck ist, so erfährt man dies durch die Proportion:

$$760 : 755 = 1000 : x$$
$$x = 993{,}42 \text{ ccm.}$$

Oder: ein Gasometer von 12 Liter Capacität soll bei + 15° und 750 mm Barometerstand mit Sauerstoffgas gefüllt werden. Wie viel chlorsaures Kali ist unter Berücksichtigung dieser Temperatur- und Druckverhältnisse dazu nothwendig?

Wir berechnen zuerst nach 1, welches Volumen 12 Liter Sauerstoff von 15° bei 0° C. einnehmen. Da 273 Liter bei 15° 288 Liter betragen, so werden 12 Liter von 15° nur 11,37 Liter bei 0° bilden:

$$288 : 273 = 12 : x$$
$$x = 11{,}37 \text{ Liter.}$$

Diese Raummenge reduciren wir nach 2 auf Normaldruck: 11,37 Liter von 0° und 750 mm Druck entsprechen bei 760 mm Druck 11,22 Liter:

$$760 : 750 = 11{,}37 : x$$
$$x = 11{,}22 \text{ Liter.}$$

Da 1 Liter Sauerstoffgas bei Normaltemperatur und Druck 1,4336 g wiegen, so wiegen 11,22 Liter, unter denselben Bedingungen gemessen, $1{,}4336 \text{ g} \times 11{,}22 = 16{,}085 \text{ g}$.

Nach Gleichung 3 (S. 80) sind zur Darstellung von 48 Gewthln. Sauerstoff 122,6 Gewthle. chlorsaures Kali nothwendig, folglich erfordern 16,085 g Sauerstoff 41,08 g chlorsaures Kali:

$$48 : 122{,}6 = 16{,}085 : x$$
$$x = 41{,}08 \text{ g chlorsaures Kali.}$$

Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff.

Wasser. — Wasserstoffoxyd.

H_2O.

Moleculargewicht = 18. Volumgewicht des Wassergases (Volumgewicht des Wasserstoffs = 1) 9. Volumgewicht des Wassergases (atmosphär. Luft = 1) 0,623. Volumgewicht des flüssigen Wassers = 1. 1000 ccm Wasserdampf wiegen bei 0° und 760 mm Luftdruck 0,8064 g. Procentische Zusammensetzung: Sauerstoff 88,89, Wasserstoff 11,11. Absolutes Gewicht: 1 ccm bei + 4° C. und 760 mm Druck = 1 g.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Wasser stellt über 0° und unter + 100° C. eine geruch- und geschmacklose Flüssigkeit dar; in dünnen Schichten erscheint es farblos, in starken dagegen tief blau. Man kann sich von dieser blauen Farbe des Wassers überzeugen, wenn man eine 2 m lange, innen sorgfältig mit Russ geschwärzte Röhre, deren beide Enden mit Platten aus farblosem Spiegelglas verschliessbar sind, mit destillirtem Wasser füllt und dann durch dieselbe einen weissen Gegenstand, etwa ein weisses Porcellanstück, betrachtet; dasselbe erscheint dann prächtig blau gefärbt. Die blaue Farbe des Wassers zeigen ferner viele Alpenseen, die heissen Quellen Islands, besonders schön zeigt sie sich in der bekannten blauen Grotte bei Neapel, die ihr Licht fast ausschliesslich durch das klare Wasser der See erhält; dadurch erscheinen die Wände dieser Grotte in dem blauen Lichte des Wassers.

Das Wasser nimmt alle drei Aggregatzustände an: es ist fest als Eis, tropfbar-flüssig und elastisch-flüssig. Bei einer Temperatur von + 100° C. oder + 80° R. und einem Luftdrucke von 760 mm beginnt es zu sieden, d. h. sich unter der Erscheinung des Kochens vollständig in Dampf zu verwandeln. Eine Flüssigkeit siedet, wenn die aus ihr entwickelten Dämpfe eine Tension besitzen, welche dem auf ihr lastenden Luftdruck das Gleichgewicht hält; die Wasserdämpfe, welche bei 100° C. aus dem Wasser entwickelt werden, besitzen demnach eine Spannkraft, welche gleich ist dem Normaldruck der Atmosphäre. Aus dieser Thatsache geht hervor, dass das Sieden zum Theil eine von dem Luftdruck abhängige Eigenschaft ist. Da nun der Luftdruck mit der Erhebung über die Meeresfläche abnimmt, so muss auch mit der letzteren der Siedepunkt des Wassers sinken. Auf einem Berge von etwa 1000 m siedet deshalb das Wasser bei etwa + 98° C.; auf dem Montblanc bei einem Luftdrucke von 423,7 mm bei 84,4° C. Sehr bedeutend ist die Wärmemenge, welche bei dieser Ueberführung des flüssigen Aggregatzustandes in den gasigen verbraucht wird, sie beträgt nämlich 536 Wärmeeinheiten; concret ausgedrückt heisst das: um 1 kg Wasser von 100° in 1 kg Dampf von 100° überzuführen, ist eine Wärmemenge nothwendig, welche hinreicht, um

5,36 kg Wasser von der Temperatur 0° auf die Temperatur 100° zu bringen, oder, die Temperatur von 536 kg Wasser um 1° des 100theiligen Thermometers zu erhöhen. Da diese höchst bedeutende Wärmemenge allein dazu dient, um die Beweglichkeit der Wassermolecüle so zu erhöhen, wie sie dem Gaszustande eigenthümlich ist, so kann sie sich nicht nach aussen als freie Wärme geltend machen, sie kann nicht unmittelbar durch das Thermometer nachgewiesen werden, sie ist, wie man es ausdrückt, latent.

Wie wir hörten, besitzen die Wasserdämpfe, welche bei 100° aus dem Wasser entwickelt werden, eine Tension, welche gleich ist dem Normaldruck der Atmosphäre. Nun ist aber das Wasser und selbst das Eis fähig, sich gleichfalls nach und nach in Dampf zu verwandeln, d. h. es ist fähig zu verdunsten. Die hierbei entwickelten Dämpfe besitzen jedoch eine geringere Tension. In der nachfolgenden Tabelle ist diese Tension mit den entsprechenden Temperaturen unter 100° in Millimetern, über 100° in Atmosphären ausgedrückt.

Tension des Wasserdampfes.

Temperatur unter und bis 100°.	Tension. Nach Magnus und Regnault.	Temperatur bei 100°.	Tension in Atmosphären. 1 Atm. = 760 mm.
— 20°	0,916 mm	111,7	1,5
— 10°	2,109 „	120,6	2
0°	4,525 „	127,8	2,5
+ 10	9,126 „	+ 133,9	3
+ 20	17,396 „	+ 144,0	4
+ 40	54,969 „	+ 159,2	6
+ 60	148,579 „	+ 170,8	8
+ 80	353,926 „	+ 180,3	10
+ 100	760,000 „	+ 213,0	20

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die Spannkräfte in einem bei weitem stärkeren Verhältniss zunehmen als die Temperaturen; um z. B. die Spannung des Dampfes von einem Atmosphärendruck auf zwei zu erhöhen, braucht man nur die Temperatur von 100° auf 120,6° zu steigern; ein analoges sprungweises Verhalten ergiebt sich bei den Temperaturen unter 100°.

Wenn Wasser ohne künstliche Wärmezufuhr sich in Dampf verwandelt, d. h. verdunstet, so wird dadurch, wenn auch nicht dieselbe, so doch eine verhältnissmässig ähnlich grosse Wärmemenge wie beim Sieden verbraucht. Dieses Wärmequantum wird dem Wasser selbst und der Umgebung entzogen; dadurch wird die abkühlende Wirkung erklärt,

welche verdunstende Wassermassen hervorrufen. Steigert man die Verdunstung auf künstliche Weise, etwa indem man den Luftdruck erniedrigt, welcher auf der verdampfenden Wasserfläche ruht, so kann die Wärmeentziehung einen solchen Grad erreichen, dass der Rest des Wassers zum Gefrieren gelangt. Diese Thatsache wird durch den sogenannten Kryophor experimentell veranschaulicht; Carré hat ebendieselbe benutzt, um einen Apparat zu construiren, welcher es ermöglicht, dass grössere Wassermengen durch die Wärmeentziehung ihrer daraus entwickelten Dämpfe zum Gefrieren gebracht werden.

Gefrieren.

Eine besonders merkwürdige Eigenthümlichkeit des Wassers, welche auf den Haushalt der Natur den tiefgreifendsten Einfluss ausübt, ist die, dass es bei + 4° das Maximum seiner Dichtigkeit nicht nur erreicht, sondern von da ab bei weiterer Abkühlung sich wieder ausdehnt; diese Eigenthümlichkeit ist die Ursache, dass das Eis auf dem Wasser schwimmt. Der durch die blosse Anschauung belehrte Menschenverstand findet diese Thatsache selbstverständlich und ist weit entfernt, ihren immensen Einfluss zu ermessen. Um diesen darzuthun, müssen wir etwas näher darauf eingehen. Wenn bei Eintritt des Winters die Temperatur der Luft sinkt, so muss auch die Temperatur der Wassermassen sinken; denn es ist klar, dass die Abkühlung der letzteren zum grössten Theil von der Oberfläche aus erfolgt, also da, wo die Berührung der Luft mit der Wasserfläche stattfindet. Ist nun die Temperatur der Luft etwa schon unter 0° gesunken, so können doch die oberen Schichten des Wassers zunächst nur auf + 4° C. abgekühlt werden. Denn bei diesem Grade haben sie ihre grösste Dichtigkeit erreicht, sie sind schwerer als alle darunter befindlichen wärmeren und sinken demnach zu Boden, um diesen Platz zu machen. Auf diese Weise entsteht durch die von der Luft her erfolgende Abkühlung eine Bewegung der Wassermassen, welche zur Folge hat, dass nach und nach sämmtliche Schichten derselben an die Oberfläche treten; diese Bewegung dauert so lange an, bis die gesammte Wassermasse die Temperatur von + 4° C. erreicht hat. Von da ab tritt ein Stillstand der Bewegung ein; denn die oberen Schichten, welche nunmehr bis zum Gefrierpunkte abgekühlt werden, können nicht mehr sinken, weil sie jetzt sich ausdehnen, also specifisch leichter werden und so erfolgt an der Oberfläche die Bildung des Eises, welches als feste Decke das darunter befindliche Wasser vor der Berührung mit der kälteren Luft schützt. Dieser Vorgang erklärt erstens, warum das Wasser von hinreichend tiefen Seen während des Winters so selten gefriert; in unserem Klima ist nämlich die Kälte selten so anhaltend, dass sämmtliche Schichten tiefer Seen bei diesem Platzwechsel Antheil nehmen können. Er lässt aber auch zweitens die Tragweite von der berührten Eigenthümlichkeit des Wassers ermessen; denn nehmen wir an, dieses verhielte sich wie die Mehrzahl der übrigen Körper, es ziehe sich also entsprechend seiner Temperaturerniedrigung zusammen, so müsste die oben geschilderte Wanderung der Wasserschichten auch während

der Eisbildung noch andauern; jede Eisschicht würde aber schwerer sein, als das darunter befindliche Wasser, sie würde also zu Boden sinken und fortwährend würden neue Wassermengen zur Eisbildung an die Oberfläche treten. Auf diese Weise würden Seen, Flüsse und Meere von Grund aus gefrieren und nach und nach in feste Eismassen verwandelt werden, zu deren vollständigen Schmelzung die Sommerwärme unseres Klimas unzulänglich sein dürfte. Die Folge wäre dann wiederum die, dass ein grosser Theil unserer Erde unbewohnbar würde, ja es liesse sich erwarten, dass alles Thier- und Pflanzenleben, so wie wir es jetzt kennen, auf eine schmale Zone längs des Aequators eingeschränkt bliebe. Denn wie gross die Wärmemenge sein müsste, welche erforderlich wäre, um so ungeheure Eismassen zum Schmelzen zu bringen, lässt sich aus der Thatsache ersehen, dass 1 kg Eis von 0° 1 kg Wasser von 79° bedarf, um zu Wasser von 0° zu werden. Es werden also bei Ueberführung des Eises in Wasser 79 Wärmeeinheiten latent, also genau so viel als erforderlich wäre, um 1 kg Wasser von 0° auf die Temperatur von 79° zu bringen.

Ausdehnung beim Gefrieren.

Die Ausdehnung, welche das Wasser bei seinem Uebergange in den festen Aggregatzustand erleidet, ist zwar nicht gross — das Eis hat ein specifisches Gewicht von 0,94 —, aber die Kraft, mit welcher sie erfolgt, ist so zu sagen unwiderstehlich und es werden die festesten Bausteine und Felsen, in deren Risse und Fugen Wasser eingedrungen ist, zersprengt. Dieselbe Eigenthümlichkeit des Wassers, deren eine wichtige Folge wir vorhin kennen gelernt, zieht also noch eine zweite, nicht minder wichtige nach sich: es wird dadurch jener grosse Verwitterungsprocess eingeleitet, der unsere festesten Gesteine zertrümmert und nach und nach in fruchtbare Ackererde verwandelt. Es ist klar, dass eine Eigenschaft, welche so geringfügig erscheint und doch so ungeheure, für den Menschen hochwichtige Wirkungen bedingt, sich vorzüglich eignen würde, um teleologische Naturbetrachtungen daran zu knüpfen. Wie gegenstandslos aber solche im Grunde wären, beweist der eine Umstand, dass das Wasser keineswegs der einzige Körper ist, dem besagte Eigenschaft zukommt; insbesondere hat man sie beim Wismuth beobachtet, einem Körper, der eine höchst untergeordnete Rolle im Haushalte der Natur spielt. Nicht bewundern, sondern erkennen sollen wir die Natur, um sie unserem Denken unterzuordnen.

Wasserdampf, Dunst, Nebel, Wolken.

Der Wasserdampf oder das Wassergas, bei + 100° C. aus dem Wasser entstanden, nimmt einen 1689 mal grösseren Raum ein, als das tropfbar flüssige Wasser; unter + 100° C. abgekühlt, wird der Wasserdampf wieder flüssig. Im gewöhnlichen Zustande ist er vollkommen durchsichtig und unsichtbar. Der sichtbare sogenannte Wasserdampf, der von der Oberfläche heissen Wassers aufsteigt, ist theilweise verdichtetes, ausserordentlich kleine Tröpfchen bildendes Wasser. Dasselbe sind Nebel und Wolken.

Schnee- und Eiskrystalle.

Das Gefrieren des Wassers ist eine wahre Krystallisation. Zwar ist die Krystallform des Wassers im Eise nicht immer sehr deutlich ausgesprochen; doch lässt sich an den Eisblumen an unseren Fenstern im Winter und an den Schneeflocken, die aus einer grossen Anzahl regelmässig gruppirter Kryställchen bestehen, erkennen, dass die Krystalle dem hexagonalen Systeme angehören.

Das Wasser als Auflösungsmittel.

Das Wasser ist ein sehr allgemeines Auflösungs- und Verdünnungsmittel für die verschiedensten festen und flüssigen Stoffe, für Basen, Säuren und Salze. Die Mengen der Körper, die sich auflösen, sind in der Regel abhängig von der Temperatur, bei welcher die Auflösung stattfindet. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass die Körper bei höherer Temperatur sich in grösserer Menge auflösen als bei niederer; indess giebt es auch Stoffe, deren Löslichkeit durch Wärme nicht sonderlich erhöht wird, z. B. Kochsalz; bei anderen nimmt die Löslichkeit bei erhöhter Temperatur wieder ab; eine solche Substanz ist das krystallisirte schwefelsaure Natron. Wir nennen eine Lösung gesättigt, wenn bei der Temperatur, bei welcher sie hergestellt worden ist, nichts mehr von der bereits gelösten Substanz aufgelöst wird. Da die Löslichkeit im Allgemeinen mit der Temperatur zunimmt, so sind heiss und kalt gesättigte Lösungen von einander zu unterscheiden. Eine heiss gesättigte Lösung setzt beim Erkalten einen Theil des gelösten Körpers, meist in Krystallen, ab; wenn dieses geschehen ist, so ist sie nur noch kalt gesättigt. Gewisse heiss bereitete Lösungen können, wenn sie der völligen Ruhe überlassen sind, abgekühlt werden, ohne dass sie etwas von der gelösten Substanz absetzen. Werden sie dann plötzlich erschüttert oder mit einem festen Körper berührt, werden Krystalle hineingeworfen oder fallen Staubtheilchen der Luft hinein, so beginnt durch die ganze Flüssigkeit die Krystallisation und dieselbe kann zu einer festen Masse gestehen. Solche Lösungen heisst man übersättigt.

Künstliche Kälte.

Werden feste Stoffe in Wasser gelöst, so tritt in den meisten Fällen eine Temperaturerniedrigung ein; der Grund ist der, dass bei dem Uebergange von dem festen in den flüssigen Zustand Wärme gebunden wird, die dann eine innere Arbeit zu leisten hat. Von dieser Thatsache macht man Gebrauch zur Erzeugung künstlicher Kälte. Bei Auflösung von 36 Thln. Kochsalz in 100 Thln. Wasser sinkt die Temperatur um 2,5° C., von 20 Thln. schwefelsaurem Natron um 6,8°, 30 Thln. Chlorkalium um 12,6°, 60 Thln. salpetersaurem Ammonium um 27,2°, von 150 Thln. Schwefelcyankalium um 34,5° (Rüdorff).

Krystallwasser.

Sehr viele Substanzen, besonders Salze, gehen, wenn sie aus Lösungen krystallisiren, eine lose chemische Verbindung mit einem Theile des Wassers ein. Da dieses gebundene Wasser zum Beharren der Krystallform nothwendig ist, so heisst man es Krystallwasser. Manchmal ist dieses Krystallwasser so schwach gebunden, dass es an mässig trockene Luft abgegeben wird; dabei geht die Krystallform der betreffenden Stoffe verloren und sie zerfallen zu einem Pulver; solche Stoffe nennt man

verwitternde (Glaubersalz, Soda). Andere Substanzen dagegen sind in Wasser so sehr löslich, dass sie der Luft den Wasserdampf entziehen und sich darin auflösen; diese werden zerfliessliche genannt (kohlensaures Kali, Chlorcalcium).

Verwitternde und zerfliessliche Substanzen.

Das Wasser ist endlich auch ein Auflösungs- oder Absorptionsmittel für Gase. Die Absorptionsfähigkeit des Wassers für Gase ist aber ausserordentlich verschieden und von der Temperatur und dem auf dem Wasser lastenden Druck abhängig. Manche Gase werden von Wasser in grösster Menge aufgenommen; so absorbirt Wasser bei 0° und dem Normaldruck das 1148fache seines Volumens von Ammoniak und das 503fache an Chlorwasserstoffgas. Andere Gase lösen sich in sehr geringer Menge darin auf; solche kann man dann, wie wir gesehen haben, über Wasser auffangen. Die Löslichkeit eines und desselben Gases in Wasser ist um so bedeutender, je niedriger die Temperatur des Wassers und je grösser der Druck ist, unter welchem die Absorption stattfindet.

Absorption der Gase.

Seinem chemischen Charakter nach ist das Wasser eine durchaus indifferente Verbindung; trotzdem ist es fähig, mit anderen Verbindungen in eine energische, chemische Reaction zu treten. Wir nennen diejenigen chemischen Verbindungen, welche weder Wasser noch die Elemente des Wassers enthalten, Anhydride, und fassen unter dieser Bezeichnung sowohl die wasserfreien Säuren, als auch die wasserfreien Basen, die Oxydule, Oxyde und Sesquioxyde der Metalle (s. S. 37) zusammen. Die Producte, welche aus der chemischen Vereinigung der Anhydride mit Wasser hervorgehen, heissen wir Hydrate oder Hydroverbindungen; wenn sie einen ausgesprochen basischen Charakter haben, auch Hydroxyde. Diese Auffassung hat den Vortheil, dass so ausserordentlich verschiedene Verbindungen, wie Säuren und Basen, durch ihr Verhalten zu Wasser in eine begrifflich klare Beziehung gesetzt werden. Folgende Reactionen werden diese Beziehung darlegen.

Chemischer Charakter des Wassers.

Das Anhydrid der Salpetersäure, das Stickstoffpentoxyd, nimmt die Elemente von 1 Mol. Wasser auf und zerfällt in 2 Mol. der entsprechenden Hydroverbindung (Salpetersäure, Salpetersäurehydrat):

$$\underbrace{N_2O_5}_{\text{Salpetersäureanhydrid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{2\,HNO_3}_{\text{Salpetersäurehydrat}}$$

Dieser Reaction analog verläuft die des Kaliummonoxyds mit Wasser: 1 Mol. dieser wasserfreien Basis zerfällt durch Aufnahme der Elemente von 1 Mol. Wasser in 2 Mol. Kalihydrat oder Kaliumhydroxyd:

$$\underbrace{K_2O}_{\text{Kaliummonoxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{2\,KOH}_{\text{Kalihydrat}}$$

Das Anhydrid der Schwefelsäure vereinigt sich mit 1 Mol. Wasser, bildet aber nur 1 Mol. Schwefelsäurehydrat:

$$\underbrace{SO_3}_{\text{Schwefelsäureanhydrid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäurehydrat}}$$

Ganz analog verhält sich die Reaction des Calciumoxyds mit Wasser; auch hier bildet sich nur 1 Mol. Calciumhydroxyd:

$$CaO + H_2O = CaO_2H_2 = Ca(OH)_2.$$

Bei den vorgeführten chemischen Reactionen wird das Wasser so fest gebunden, dass es durch blosses Erhitzen nur schwer, wie beim Calciumhydroxyd, oder gar nicht, wie bei dem Schwefel- und Salpetersäurehydrat, entfernt wird; wenn man die erstere bis auf 340°, also weit über die Siedetemperatur des Wassers, erhitzt, so geht daraus nicht Wasser fort, sondern die ganze Verbindung destillirt unzersetzt über. Dies ist ein Hauptgrund gewesen anzunehmen, dass die Hydroverbindungen das Wasser nicht als solches, sondern nur die Elemente desselben enthalten. Wie wir uns aber die Constitution dieser Hydrate vorstellen, das kann erschöpfend erst bei der Theorie der Säuren, Basen und Salze gezeigt werden. Uebrigens muss noch ausdrücklich hervorgehoben werden, dass keineswegs alle Anhydride die Elemente des Wassers sich in der angedeuteten Weise aneignen; ja von vielen wasserfreien Säuren sind die entsprechenden Hydrate gar nicht bekannt; wenn wir aber doch solche aufstellen, so sind sie rein hypothetisch und wir thun es nur, um analoge Reactionen unter gemeinsamen Gesichtspunkten aufzufassen, d. h. um die Einheit der begrifflichen Deutung zu wahren. In solchen und ähnlichen Fällen sind wir uns der Willkürlichkeit unserer Auffassung vollkommen bewusst, hegen aber die Hoffnung, dass es in der Zukunft gelingen möge, unsere Begriffe sachgemässer zu formuliren.

Volumetrische Zusammensetzung.

Bei der Elektrolyse des Wassers beobachtet man, dass das am negativen Pole sich abscheidende Wasserstoffgas in jedem Zeitabschnitte des Processes genau das Doppelte des Raumes einnimmt, wie das gleichzeitig am positiven Pole sich abscheidende Sauerstoffgas, dass mithin das Wasser dabei in 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas zerfällt. Bei der Bildung von Wasser durch Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff beobachtet man genau dasselbe: es verbinden sich stets 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff, wodurch 2 Vol. Wassergas erzeugt werden.

Aus physikalischen und chemischen Gründen, welche wir später im Zusammenhange kennen lernen werden, hat man folgendes Princip aufgestellt: Gleiche Volume gasförmiger Körper enthalten bei gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen eine gleiche Anzahl von Molecülen. Ein Molecül fassen wir aber, wie wir bereits wissen (S. 22), als eine chemische Verbindung auf und zwar definiren wir das Molecül eines Elementes als die chemische Vereinigung von mindestens zwei gleichartigen, das Molecül einer Verbindung als die chemische Vereinigung von mindestens zwei ungleichartigen Atomen, d. i. einfachen oder zusammengesetzten Radicalen.

Enthalten nun gleiche Raumtheile von Gasen, gleiche äussere physikalische Verhältnisse vorausgesetzt, eine gleiche Anzahl von Molecülen, so sind in 1 Vol. Sauerstoff n Molecüle, also nO_2 enthalten, ebenso in 1 Vol. Wasserstoff n Molecüle, also nH_2, in 2 Vol. Wasserstoff $nH_2 + nH_2 = 2nH_2$, in 1 Vol. Wassergas nH_2O, in 2 Vol. aber $nH_2O + nH_2O = 2nH_2O$. Analyse und Synthese ergeben nun, dass das Wasser besteht und entsteht durch die chemische Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff, und dass dadurch 2 Vol. Wasserdampf erzeugt werden. Diese Thatsache interpretiren wir, in Uebereinstimmung mit obigen Begriffsbestimmungen, durch folgende Gleichung:

$$n\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + n\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} + n\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = 2nHOH$$

1 Vol. Wasserstoff	1 Vol. Sauerstoff	1 Vol. Wasserstoff	2 Vol. Wassergas
= n Mol.	= n Mol.	= n Mol.	= 2 n Mol.

Wir stellen uns also vor, dass bei der chemischen Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff das Molecül des letzteren sich in 2 Atome zerlege, von denen je eines sich mit je 1 Mol. Wasserstoff verbinde und damit je 1 Mol. Wassergas erzeuge, das denselben Raum einnimmt, wie das Wasserstoff- oder Sauerstoffmolecül allein. Auf diese Weise erklären wir die höchst merkwürdige Thatsache, dass eine Condensation stattfindet, welche gleich ist $^1/_3$ von der Summe der Volumina der Bestandtheile. Bei der Vereinigung des Sauerstoffatoms mit dem Wasserstoffmolecül ist weiter anzunehmen, dass die chemische Anziehungskraft, welche den Zusammenhang der Wasserstoffatome im Wasserstoffmolecül bedingt, aufgehoben und der Zusammenhang in Wassermolecül durch die zwei Anziehungskräfte des Sauerstoffatoms bewirkt werde.

Das Wasser wird unter Freiwerden des Wasserstoffs durch alle jene Stoffe zersetzt, die wir bereits bei Gelegenheit der Darstellung des Wasserstoffs erwähnt haben, sonach durch Kalium, Natrium und andere Metalle, durch glühendes Eisen, durch Zink bei Gegenwart von Schwefelsäure, durch Eisen unter gleichen Bedingungen u. s. w. Ebenso ist auch die Bildung bereits beim Wasserstoff besprochen worden. Das Product der Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff und durch die oben beim Wasserstoff ausführlich erörterten Momente ist stets Wasser. Ferner erhält man Wasser durch Hinüberleiten von Wasserstoff über erhitzte Metalloxyde und durch Compression von Knallgas.

Entstehung des Wassers.

Vorkommen. Das Wasser gehört zu den verbreitetsten Stoffen auf unserem Planeten, und es findet sich daselbst als Quell-, Fluss-, Seewasser, ferner in Gestalt von Wolken, Nebel, Regen, Schnee, Hagel, Reif, als unsichtbarer Wasserdampf in der Luft, als Krystall- und Hydratwasser, in Mineralien und endlich als allgemeiner Bestandtheil thierischer und pflanzlicher Organismen. Wasser ist ferner eines der Producte der Verbrennung aller organischen Körper und des Athmungsprocesses der Thiere. Die Ausathmungsluft der Thiere ist mit Wasserdampf nahezu gesättigt.

Vorkommen.

Da das Wasser ein Auflösungsmittel für die verschiedenartigsten Stoffe ist, so erscheint es selbstverständlich, dass das auf der Erde als Quell-, Fluss- und anderes Wasser vorkommende niemals rein sein kann; es enthält also grössere oder geringere Mengen fester Stoffe und ausserdem Gasarten, wie Kohlensäure, atmosphärische Luft, auch Schwefelwasserstoff etc. aufgelöst. Diese fremden Substanzen entnimmt es den Erdschichten, durch die es sickert, über welche es strömt oder über welchen es sich sammelt. Die häufigsten Bestandtheile unserer Quell- und Brunnenwasser sind freie Kohlensäure, doppeltkohlensaurer Kalk, Gyps, etwas freie Kieselsäure und Magnesiasalze; dies sind aber normale Bestandtheile. Möglichst frei sollen die Brunnenwasser von Ammoniak und salpetersauren Salzen sein; denn da thierische Abfälle durch Fäulniss und Verwesung zuerst in Ammoniak und dann in salpetersaure Salze verwandelt werden, so würde die erhebliche Anwesenheit dieser Verbindungen darauf schliessen lassen, dass das betreffende Wasser mit Abortgruben, Düngerhaufen oder Ställen in Berührung gekommen ist; in den Berichten der Commissionen, welche die Untersuchung der Trinkwasser in Berlin, Wien und Karlsruhe ausführten, wird hervorgehoben, dass salpetersaure Salze Neigung zur Diarrhöe hervorrufen. Ganz ausgeschlossen sollte die Anwesenheit gewisser infusorienartiger Keime, Monaden, Bacterien, Spaltpilze etc. sein; die Entstehung von Typhus- und Choleraepidemien wird von Aerzten und Hygienikern auf den Gebrauch von Wasser, welches solche thierische Keime enthält, zurückgeführt. Man hat erst in neuester Zeit begonnen, diesem hochwichtigen Einfluss des Trinkwassers auf die Gesundheit die gebührende Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Hartes Wasser.

Ein grösserer Gehalt von Kalk- und Magnesiasalzen ertheilt dem Wasser jene Eigenschaft, welche wir als Härte bezeichnen. Hartes Wasser eignet sich nicht zum Kochen von Hülsenfrüchten, und seine Verwendung zum Reinigen der Wäsche bedingt einen grösseren Aufwand an Seife, weil von der letzteren so viel als unlösliche Kalk- und Magnesiaseife ausgeschieden wird, als dem Kalk- und Magnesiagehalt des Wassers entspricht; diese gebildeten Kalkseifen üben keine lösende Wirkung auf den Schmutz der Wäsche und ihre Bildung bedingt demnach einen grösseren Aufwand an Seife. Kalk und Magnesia sind entweder als schwefelsaure oder kohlensaure Salze anwesend; da die kohlensauren Verbindungen genannter Basen nur durch freie Kohlensäure im Wasser löslich werden, freie Kohlensäure aber durch Kochen aus dem Wasser ausgetrieben wird, so kann man hartes Wasser, in so weit seine Härte von diesen Verbindungen herrührt, durch Kochen verbessern. Man nennt denjenigen Theil der Härte, welcher durch Kochen verschwindet, die vorübergehende, und denjenigen, welcher von den schwefelsauren Verbindungen jener Stoffe herrührt und durch Kochen nicht verändert wird, die bleibende; beide zusammen, die bleibende und die vorübergehende Härte, ergeben die Gesammthärte.

Um die Härte des Wassers zu bestimmen, bedient man sich nach Clark einer weingeistigen Seifenlösung, deren Gehalt an Seife bekannt ist. Das zu untersuchende Wasser wird mit dieser Seifenlösung tropfenweise so lange versetzt, bis nach dem Schütteln ein feiner Schaum erzeugt wird, der längere Zeit auf dem Wasser stehen bleibt; aus der Menge der verbrauchten Seifenlösung erschliesst man den Härtegrad des Wassers. Diese Methode ist weder sehr genau noch rationell; aber um die Verwendbarkeit von Wasser zu gewerblichen und häuslichen Zwecken zu prüfen, liefert sie hinlänglich befriedigende Resultate; auch zeichnet sie sich durch leichte Ausführbarkeit aus.

Bestimmung der Härte.

Besonders reich an aufgelösten Salzen ist das Meerwasser. Diesem verdankt dasselbe auch seinen salzig-bitteren Geschmack. Die Temperatur des gewöhnlichen Quell- und Flusswassers ist unter einerlei Klima nicht sehr verschieden; doch giebt es auch sogenannte heisse Quellen oder Thermen, deren Temperatur + 70° bis + 90° C. und mehr beträgt; berühmte Thermen sind die in Karlsbad, Aachen, Gastein, Pfäfers, die Geysir auf Island; in neuester Zeit haben wegen ihrer Grossartigkeit die heissen Quellen im Gebiete des Yellow-Stone-Flusses in den Vereinigten Staaten die Aufmerksamkeit erregt. Solche Quellen erhalten ihre Wärme, nach der gegenwärtig herrschenden Ansicht, entweder von Vulcanen und noch nicht erkalteten vulcanischen Massen, oder daher, dass sie aus grosser Tiefe kommen, wo die Temperatur der Erde noch hoch ist. Es ist nämlich nachgewiesen, dass die Temperatur der Erde mit der Tiefe zunimmt, und es sprechen viele Gründe für die Annahme, dass sich der Erdkern im feurig-flüssigen Zustande befinde. Quellen, welche eine sehr hohe Temperatur besitzen, sind zuweilen arm an festen Bestandtheilen, zuweilen auch sehr reich daran.

Meerwasser.

Thermen.

Mineralwässer sind Quellwässer, denen wegen ihrer Temperatur oder gewisser, in ihnen enthaltener Stoffe heilkräftige Wirkungen zukommen; dazu gehören demnach auch die Thermen. Je nach ihrem vorherrschenden Gehalte an gewissen Stoffen erhalten die Mineralwässer verschiedene Namen. Wir bezeichnen als Bitterwässer solche, welche vorwiegend Bitter- und Glaubersalz, als Salzwässer die, welche hauptsächlich Kochsalz enthalten. Schwefelquellen enthalten Schwefelwasserstoff und suspendirten Schwefel, Stahlwässer kohlensaures Eisenoxydul, Säuerlinge sind reich an freier Kohlensäure, alkalische Wässer enthalten grössere Mengen von doppeltkohlensaurem Natron etc.

Mineralwässer.

In Gefässen, in welchen grössere Mengen von Wasser verdampft werden, wie in Kochtöpfen, Dampfkesseln etc., bleiben die festen Bestandtheile zurück und geben so Veranlassung zur Bildung jener genugsam bekannten und ungern gesehenen Incrustationen, welche man als Kesselstein bezeichnet. Da Wasser schon durch blosses Stehen einen Theil seiner Kohlensäure verliert, so scheidet sich auch ohne Erwärmung ein Theil jener Stoffe aus, welche unter Vermittelung der Kohlensäure im Wasser gelöst sind, es bildet sich jener bekannte weissliche Beschlag,

Kesselstein.

den wir in unseren Wasserflaschen beobachten. Dass gewöhnliches Quellwasser niemals rein ist, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man eine kleine Menge desselben in einer blanken Platin- oder Silberschale verdampfen lässt; es bleibt immer ein erdiger Rückstand, während vollkommen reines Wasser verdampft, ohne eine Spur zu hinterlassen. Schwärzt sich dieser Rückstand bei stärkerem Erhitzen, so ergiebt sich daraus das Vorhandensein von organischen Verunreinigungen.

Schnee- und Regenwasser.

Schnee- und Regenwasser sind beinahe reines Wasser; da solches aber gewöhnlich, bevor man es auffängt, auf die Dächer fällt, so enthält es dann immer etwas von fremden Substanzen aufgelöst; auch führt das Regenwasser viele in der Luft in Spuren enthaltene Substanzen gelöst oder suspendirt als Staub mit herab; ferner enthält es constant, wenn auch in sehr geringer Menge, salpetrigsaures Ammonium.

Destillirtes Wasser.

Um Wasser ganz rein darzustellen, muss man das natürlich vorkommende einem Processe unterwerfen, der darin besteht, dass man grössere Mengen durch Wärme verdampft und die gebildeten Dämpfe durch geeignete Vorrichtungen wiederum verdichtet. Diesen Process heissen wir Destillation und das gebildete Product destillirtes Wasser, es ist die *Aqua destillata* der Apotheken; die erdigen Bestandtheile bleiben im Destillationsgefässe zurück. Dass man reines, d. i. von erdigen Beimengungen freies Wasser durch Synthese, d. i. durch chemische Vereinigung der Elemente des Wassers erhalten kann, ist selbstverständlich; doch würde ein solches Product einen unverhältnissmässigen hohen Preis haben, und keinem Menschen würde es beifallen, sich auf diese Weise reines Wasser verschaffen zu wollen; auch ist zu bemerken, dass bei Verbrennung des Wasserstoffs in atmosphärischer Luft sich erhebliche Mengen von salpetrigsaurem Ammonium bilden, die sich in dem Verbrennungsproducte lösen.

Chemische Technik und Experimente.

Kryophor.

Der Kryophor ist ein Apparat, welchen man am besten von einem Glasbläser herstellen lässt. Er besteht aus zwei Glaskugeln, von denen die eine, *B*, halb mit Wasser gefüllt ist; sie steht mit der anderen, *A*, durch eine ziemlich

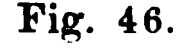
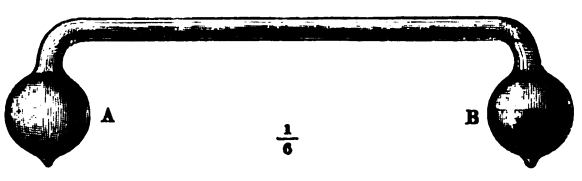


Fig. 46.



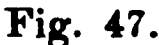
weite Röhre in Verbindung. Bei der Herstellung erhält man das Wasser in *B* so lange im Kochen, bis sämmtliche atmosphärische Luft durch die Wasserdämpfe ausgetrieben ist; hierauf schmilzt man die Oeffnung in *A* zu. Taucht man nun die leere Kugel *A* in eine Kältemischung, so werden die im Apparate

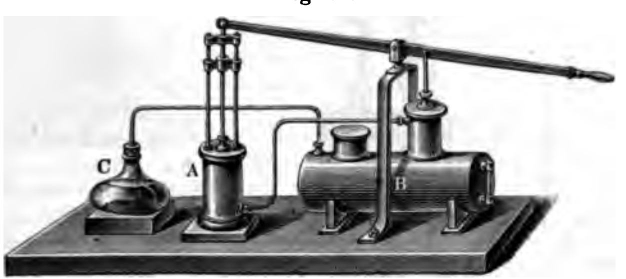
befindlichen Wasserdämpfe zu tropfbar flüssigem Wasser verdichtet, es entsteht ein luftverdünnter Raum, in welchem das Wasser in B so rasch verdunstet, dass der Rest desselben in kurzer Zeit gefriert. Selbstverständlich kann der Apparat wiederholt benutzt werden.

Carré's Eismaschine.

Die von Carré construirte Eismaschine besteht aus der Luftpumpe A und dem Bleigefässe B, welches concentrirte Schwefelsäure enthält. Die Flasche C, aus starkem, dickwandigem Glase hergestellt, ist etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllt. Wird nun die Luftpumpe in Bewegung gesetzt, so entsteht ein luftverdünnter Raum, der durch Wasserdämpfe ausgefüllt wird; dieselben werden in das Gefäss B gepresst, wo sie von der Schwefelsäure absorbirt werden. Durch anhaltendes Pumpen geräth schliesslich das Wasser in C ins Kochen und erstarrt bald darauf zu einer Eismasse.

Um zu veranschaulichen, welche Wärmemenge durch das Schmelzen des Eises latent wird, mischt man in einem Cylinder 1 kg Wasser von 0° mit 1 kg Wasser von 79°; die Temperatur des Gemisches beträgt $\frac{79^0}{2} = 39,5^0$. Hierauf mischt man in einem zweiten Cylinder 1 kg Eis von 0° gleichfalls mit 1 kg Wasser von 79°; nach dem vollständigen Schmelzen des Eises beträgt die Tem-


Fig. 47.



peratur des Gemisches nahezu 0°. Es sind also die 79 Wärmeeinheiten verbraucht worden, um das Wasser von dem festen in den flüssigen Aggregatzustand überzuführen.

Verwitternde und zerfliessliche Substanzen.

Um das Verwittern gewisser Stoffe zu zeigen, wählt man vollkommen klare Stücke von krystallisirtem kohlensaurem Natron aus und legt sie in eine reine Porcellanschale; schon am nächsten Tage erscheinen sie getrübt und mit einem feinen, weissen Pulver bedeckt. In analoger Weise zeigt man das Zerfliessen gewisser Stoffe, indem man Calciumchlorid oder Pottasche in einer Porcellanschale der gewöhnlichen Luft aussetzt; beide Körper werden rasch feucht und zerfliessen nach einigen Tagen.

Die grosse Absorptionsfähigkeit des Wassers für gewisse Gase wird am besten durch ein Experiment dargethan, welches wir beim Ammoniak kennen lernen werden. Man kann auch etwas Chlorwasserstoffgas über Quecksilber in einer Röhre auffangen und darin ein Stückchen Fliesspapier, das mit Wasser befeuchtet ist, aufsteigen lassen: das Quecksilber kommt sofort ins Steigen und füllt unter Umständen die ganze Röhre.

Elektrolyse des Wassers.

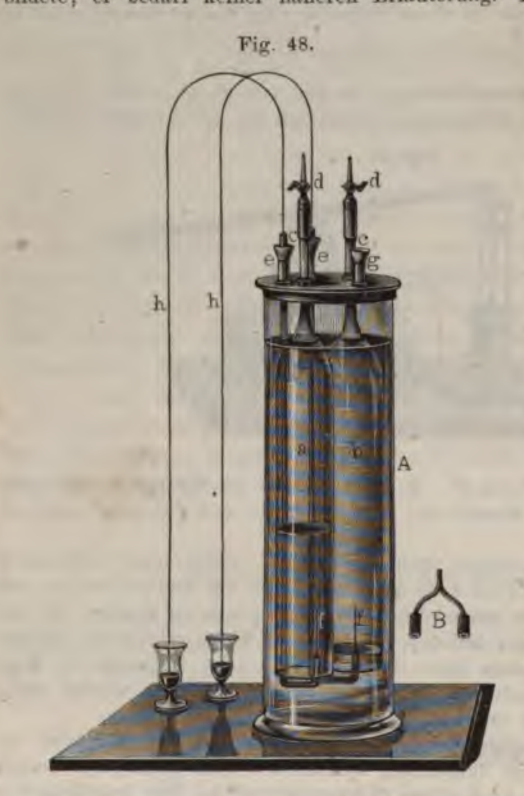
Die elektrolytische Zersetzung des Wassers veranschaulicht man sehr gut durch den von Buff angegebenen Apparat, Fig. 48 (a. f. S.).

Der Glascylinder A ist mittelst einer übergreifenden Metallfassung geschlossen, in der sich fünf Oeffnungen befinden. Durch die Oeffnungen cc gehen die Hälse der sich stark verjüngenden Glasglocken ab, die durch die Hähne dd

geschlossen werden. Durch die Mündungen *ee* sind Glasröhren eingesetzt, die die Poldrähte *hh* aufnehmen, welche in die Platindrähte *ff* endigen. Der untere, gebogene Theil dieser Glasröhren enthält etwas Quecksilber. Durch die Oeffnung *g* wird das zu zersetzende, mit Schwefelsäure stark angesäuerte Wasser eingefüllt. Werden die Poldrähte mit einer Batterie in Verbindung gesetzt, so entwickelt sich am positiven Polende der Sauerstoff, am negativen der Wasserstoff, und zwar beträgt das Volumen des Wasserstoffs genau das Doppelte von dem des Sauerstoffs. Durch Oeffnen der Hähne *dd* kann man die Gase getrennt austreten lassen. Will man sie vereinigt austreten lassen, so kann man dies durch den Bügelröhrenfortsatz *B* bewirken, der durch Kautschukschläuche mit *dd* in Verbindung gesetzt wird.

Der einfachste Apparat zur Wasserzersetzung ist der in Fig. 49 abgebildete; er bedarf keiner näheren Erläuterung. Durch diesen Apparat wird das Zerfallen des Wassers in 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas mit einer Prägnanz ermittelt, die nichts zu wünschen übrig lässt. Ein Versuch aber, der das Volumenverhältniss des bei der Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs gebildeten Wasserdampfes zu dem Volumen der Gase vor ihrer Vereinigung, d. h. die Condensation um $\frac{1}{3}$ zur Anschauung brächte, wäre nicht minder belehrend. Ein solcher findet sich mit den dazu gehörigen Apparaten abgebildet und beschrieben in A. W. Hofmann's „Einleitung in die moderne Chemie", 5. Auflage, S. 60 u. ff. mit Fig. 54; den gleichen Versuch hat Heumann in „Anleitung zum Experimentiren", Seite 85 u. ff. aufgenommen. Die ausführliche Beschreibung dieser und zahlreicher ähnlicher Versuche, die volumetrische Analyse und Synthese in Vorlesungen auszuführen, würde für unseren Zweck zu viel Raum beanspruchen, und es muss daher rücksichtlich derselben auf obige Originalquelle oder auf Heumann's „Anleitung" verwiesen werden.

Fig. 48.



Salpetersäuregehalt des Wassers.

Um den Salpetersäuregehalt des gewöhnlichen Brunnenwassers nachzuweisen, wird 1 ccm Wasser auf einem Uhrgläschen zur Trockne verdampft; hierauf wird dasselbe auf weisses Papier gestellt, der Rückstand mit einigen Tropfen einer kalt gesättigten Brucinlösung befeuchtet und werden 5 bis 10

Tropfen Schwefelsäure zugefügt. Enthält 1 Liter Wasser auch nur 1 mg Salpetersäure, so tritt noch eine schwach rosa, bei stärkerem Gehalt eine intensiv rothe Färbung ein. Meistens ist der Gehalt an Salpetersäure so gross, dass das Abdampfen gar nicht nothwendig ist und man schon mit einem Tropfen des Wassers eine deutliche Reaction erhält.

Ammoniakgehalt.

Den Ammoniakgehalt des Wassers weist man mittelst des Nessler'schen Reagens nach. Dasselbe wird bereitet, indem man 2 g Jodkalium in 20 ccm Wasser löst und von einer heissen Quecksilberchloridlösung so viel zusetzt, bis gerade ein nicht mehr verschwindender rother Niederschlag von Quecksilberjodid entsteht; man filtrirt und setzt 50 ccm Kalilauge und soviel destillirtes Wasser zu, bis die Flüssigkeit 200 ccm beträgt. Sollte die Flüssigkeit hierdurch trübe werden, so muss man sie nochmals filtriren. Das Reagens wird in kleinen Gläsern, deren Stopfen mit Paraffin überzogen sind, vor Licht geschützt aufbewahrt. Von dem zu prüfenden Wasser bringt man etwa 20 ccm in einen Reagenscylinder und fügt 1 ccm des Reagens bei; schon bei Spuren von Ammoniak färbt sich die Flüssigkeit nach einigen Minuten orangeroth, bei grösseren Mengen entsteht ein ebenso gefärbter Niederschlag.

Fig. 49.



Härte des Wassers.

Um zu veranschaulichen, wie durch hartes Wasser ein grösserer Aufwand von Seife bedingt wird, stellt man sich eine schwach weingeistige Seifenlösung her (etwa 10 g sogenannter Venetianerseife in 1 Liter 35 procentigen Weingeistes), füllt die klare, filtrirte Lösung in eine graduirte Bürette und lässt davon tropfenweise in ein Kölbchen fliessen, welches destillirtes Wasser enthält; hier entsteht nur eine schwache Trübung und wenige Tropfen der Seifenlösung genügen, um durch Schütteln einen feinblasigen Schaum, der längere Zeit stehen bleibt, zu erzeugen. Dann nimmt man ein zweites Kölbchen, in das man die gleiche Menge gewöhnlichen Brunnenwassers giebt, lässt gleichfalls tropfenweise von der Seifenlösung zufliessen und sucht ab und zu durch Schütteln ungefähr den Punkt zu ermitteln, bei welchem der feinblasige, stehenbleibende Schaum erzeugt wird; dazu bedarf man einer dem Kalkgehalt entsprechenden grösseren Menge Seifenlösung, auch wird durch dieselbe ein flockiger Niederschlag erzeugt, der sich zusammenballt und obenauf schwimmt.

Vorübergehende Härte.

Die vorübergehende Härte des Brunnenwassers zeigt man, indem man eine grössere Menge desselben in einem Glaskolben kocht; durch den ausgeschiedenen kohlensauren Kalk erscheint das Wasser nach dem Kochen trübe; bei längerem Stehen setzt sich derselbe zu Boden.

Wasserbäder.

Eine sehr bemerkenswerthe Anwendung, welche man in der praktischen Chemie vom Wasser macht, ist die Einrichtung der sogenannten Wasserbäder. Diese Apparate dienen dazu, Flüssigkeiten, welche nichtflüchtige Stoffe aufgelöst enthalten, abzudampfen und dadurch nach Verdampfung des Wassers die gelöst gewesenen Stoffe in starrer Form wieder zu gewinnen. Sind diese Stoffe derart, dass sie sich bei einer 100° C. übersteigenden Temperatur zersetzen, so darf das Abdampfen nicht über freiem Feuer vorgenommen werden, bei welchem die Temperatur leicht höher steigt; auch können auf diese Weise, indem dabei die Flüssigkeit in lebhaftes Kochen kommt, durch Aufspritzen

Verluste entstehen, die namentlich bei quantitativen Analysen aufs Sorgfältigste zu vermeiden sind. In diesen Fällen benutzt man zum Abdampfen die Wasserbäder. Es sind dies in ihrer einfachsten Construction kupferne Kesselchen mit übergreifendem Rande von der in Fig. 50 abgebildeten Form.

Beim Gebrauche werden dieselben, mit Wasser nahezu gefüllt, auf einen passenden Dreifuss gestellt, mittelst einer Weingeist- oder Gaslampe erwärmt, und nun die Porcellanschale mit der abzudampfenden Flüssigkeit in das kupferne Kesselchen eingesetzt. Da eine siedende Flüssigkeit die constante



Fig. 50. Fig. 51. Fig. 52.

Temperatur ihres Siedepunktes beibehält, so lange sie nicht gänzlich verdampft ist, und da das Wasser bei 100° C. siedet, so kann die Temperatur des Wassers im Wasserbade auch nicht höher steigen und die darauf gestellte abzudampfende Flüssigkeit kann ebenfalls nicht heisser werden. Fig. 51 versinnlicht die ganze Vorrichtung.

Destillation des Wassers im Grossen.

Die Darstellung reinen Wassers durch Destillation im Grossen wird mittelst verschiedener Apparate bewerkstelligt, von denen Fig. 52 eine der gewöhnlichsten Constructionen versinnlicht.

Das Destillationsgefäss ist eine grosse kupferne Blase *B*, welche in einen aus Backsteinen aufgemauerten Ofen eingesetzt ist. An die Blase schliesst sich

der sogenannte Helm *A* an, der bei *C* mit dem kupfernen Kühlrohr *D* in Verbindung steht. Letzteres ist in Schlangenwindungen durch eine mit kaltem Wasser gefüllte sogenannte Kühltonne geführt. Die durch das Schlangenrohr streichenden Dämpfe werden daselbst, da ersteres stets von kaltem Wasser

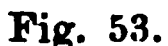
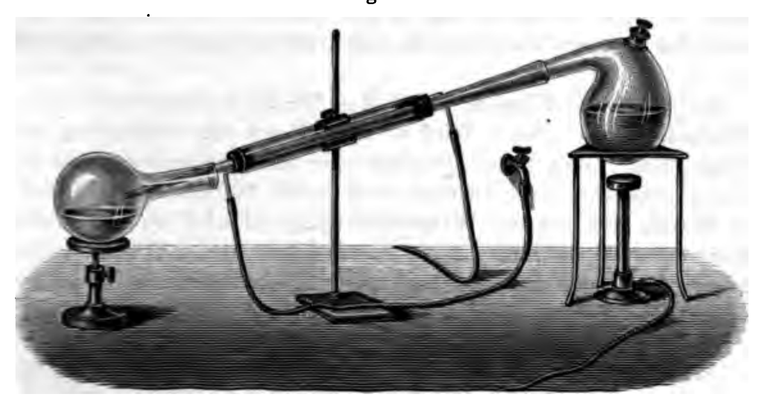


Fig. 53.



umgeben ist, abgekühlt, verdichtet und fliessen aus der Mündung als destillirtes Wasser in das darunter gestellte Gefäss *O*. Genannte Metalltheile müssen inwendig gut verzinnt oder können auch aus Zinn hergestellt sein.

Um die Destillation im Kleinen, während der Vorlesung, zu zeigen, kann man sich des in Fig. 53 abgebildeten Apparates bedienen.

Wasserstoffsuperoxyd oder Wasserstoffdioxyd.

Formel H_2O_2.

Moleculargewicht = 34. Volumgewicht 1,45 (Wasser = 1). Procentische Zusammensetzung: Sauerstoff 94,12, Wasserstoff 5,88.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Wasserstoffsuperoxyd stellt eine farblose, vollkommen durchsichtige, wasserähnliche Flüssigkeit dar, welche sich jedoch in den übrigen Eigenschaften vom Wasser wesentlich unterscheidet. Abgesehen von ihrer dickflüssigeren, syrupähnlichen Consistenz besitzt sie einen eigenthümlichen Geruch. Das Wasserstoffdioxyd kann man ferner bei einer Temperatur von — 30° C. noch nicht zum Gefrieren bringen, es zersetzt sich bereits bei einer Temperatur von + 15 bis 20° C. in Wasser und Sauerstoffgas; beim Erwärmen tritt diese Zersetzung sehr plötzlich und manchmal mit explosionsartiger Heftigkeit ein. Durch Vermischung mit Wasser und durch Zusatz von etwas freier Säure (Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure) wird die Verbindung beständiger; durch concentrirte Schwefelsäure wird sie rasch zersetzt. Im luftver-

dünnten Raume verdunstet sie, wenngleich schwieriger als das Wasser, ohne Zersetzung. Das Wasserstoffsuperoxyd bleicht Pflanzenfarben, schmeckt bitter und herbe, erzeugt weisse Flecke auf Zunge und Haut und erregt auf der letzteren heftiges Jucken. In Aether löst es sich leicht; schüttelt man die wässerige Lösung des Wasserstoffsuperoxyds mit Aether, so wird es von diesem aufgenommen. Die ätherische Lösung besitzt eine grössere Beständigkeit und lässt sich sogar unzersetzt destilliren.

Zu gewissen Körpern zeigt das Wasserstoffsuperoxyd ein sehr merkwürdiges Verhalten. Wird es nämlich mit fein vertheiltem, metallischem Platin, Gold, Silber, Osmium oder mit Mangansuperoxyd in Berührung gebracht, so entwickelt sich unter Aufbrausen Sauerstoff, es wird Wärme frei und das Wasserstoffsuperoxyd wird zu gewöhnlichem Wasser reducirt, während die genannten Körper dadurch nicht verändert werden. Fügt man dem Mangansuperoxyd eine Säure zu, so geht auch die Hälfte des Sauerstoffs von diesem gasförmig fort, und es bildet sich ein Manganoxydulsalz.

Aehnlich verhalten sich leicht reducirbare Metalloxyde, wie Silberoxyd, Platinoxyd, Goldoxyd. Werden diese mit Wasserstoffsuperoxyd zusammengebracht, so entweicht Sauerstoff und die genannten Oxyde werden zu Metallen, das Wasserstoffsuperoxyd zu Wasser reducirt. Ein gleiches Verhalten beobachtet man bei vielen anderen Stoffen: Uebermangansäure wird durch Wasserstoffsuperoxyd zu Manganoxyd, bei Gegenwart von Schwefelsäure zu schwefelsaurem Manganoxydul, Chromsäure wird zu Chromoxyd, Bleisuperoxyd zu Bleioxyd, Silbersuperoxyd zu Silberoxyd reducirt; unterchlorigsaures Natron setzt sich mit Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, freies Sauerstoffgas und Chlornatrium um. Allen diesen Thatsachen ist der merkwürdige Umstand gemeinsam, dass gewissen sauerstoffhaltigen Verbindungen gegenüber das Wasserstoffsuperoxyd als ein reducirend wirkender Körper auftritt, während es zugleich selbst reducirt wird.

Andererseits wirkt dasselbe Wasserstoffsuperoxyd als ein sehr kräftiges Oxydationsmittel; so oxydirt es Arsen und arsenige Säure zu Arsensäure, schweflige Säure zu Schwefelsäure, Baryum-, Calcium- und Strontiumoxyd zu den betreffenden Superoxyden, Bleioxyd unter geeigneten Bedingungen zu Bleisuperoxyd, schwarzes Schwefelblei zu weissem schwefelsaurem Blei; ferner scheidet es aus Jodkalium freies Jod ab, indem es das Kalium oxydirt. Die Oxydation beruht darauf, dass das Wasserstoffsuperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffgehaltes an die genannten Stoffe abgiebt, wodurch es selbst zu Wasser reducirt wird. Dieser Vorgang ist unseren übrigen Vorstellungen über Oxydation und Reduction (siehe S. 61) vollkommen angemessen und hat nichts diesen Widersprechendes an sich. Schwieriger dagegen ist es, das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zu oben genannten Superoxyden und Oxyden zu deuten; hier erscheint die Annahme nothwendig, dass die Superoxyde einen Theil ihres

Sauerstoffs im chemisch polaren Zustande enthalten, in der Weise, dass das eine Superoxyd elektronegativen, das andere elektropositiven Sauerstoff enthält. Der Vorgang bestände dann darin, dass in Folge der polar entgegengesetzten Sauerstoffatome eine chemische Anziehung stattfindet, dass die entgegengesetzten Polaritäten sich ausgleichen und chemisch indifferenter Sauerstoff entweicht, während die niedereren Oxyde zurückbleiben (Brodie).

Vorkommen und Bildung.

Vorkommen und Bildung. Wasserstoffsuperoxyd findet sich, allerdings in sehr geringer Menge, in der atmosphärischen Luft nach Gewittern und starken Schneefällen; ferner entsteht es bei mancherlei unter Mitwirkung des Wassers stattfindenden Oxydationsprocessen; so, wenn Phosphor oder leicht oxydirbare Metalle (Zink, Cadmium, Blei in fein vertheiltem Zustande) mit Luft und Wasser in Berührung sind, bei der Einwirkung von Ozon auf eine wässerige Lösung von Jodkalium, und auf andere Weise mehr.

Darstellung.

Darstellung. Die Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds ist eine sehr umständliche und schwierige und soll daher hier nur in den allgemeinsten Umrissen angedeutet werden. Die zuerst in Anwendung gekommene und für Anfänger am leichtesten verständliche Methode beruht darauf, dass man das Superoxyd eines Metalls, des Baryums, welches die Formel BaO_2 besitzt, mit einer Verbindung zusammenbringt, die Chlorwasserstoff heisst und aus Chlor und Wasserstoff zu gleichen Atomen zusammengesetzt ist. Ihre Formel ist HCl. Indem nun Baryumsuperoxyd mit Chlorwasserstoff zusammenkommt, tritt das Chlor an das Baryum, damit die Verbindung Chlorbaryum bildend, während der Wasserstoff sich mit dem gesammten Sauerstoff des Baryumsuperoxyds verbindet und Wasserstoffsuperoxyd bildet. Der Vorgang wird durch die Formelgleichung

$$BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2$$

ausgedrückt.

Auch durch Behandlung von Baryumsuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure wird Wasserstoffsuperoxyd erhalten. Die Zersetzung erfolgt im Sinne nachstehender Formelgleichung:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2.$$

Endlich erhält man eine, wenngleich verdünnte, Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, indem man einen lebhaften Strom von Kohlensäure durch destillirtes Wasser leitet, dem man von Zeit zu Zeit etwas Baryumsuperoxyd zusetzt:

$$BaO_2 + H_2O + CO_2 = BaCO_3 + H_2O_2.$$

Wasserstoffsuperoxyd bildet sich übrigens auch durch Behandlung anderer Superoxyde mit Säuren, so des Kalium- und Natriumsuperoxydes.

Anwendung.

Wegen der Schwierigkeit seiner Bereitung konnte das Wasserstoffsuperoxyd noch keine ausgedehnte, seiner Bedeutung entsprechende Anwendung finden. Man hat verdünnte Lösungen desselben benutzt, um

alte, nachgedunkelte Oelgemälde zu restauriren. Das Nachdunkeln rührt zum grössten Theile davon her, dass das Bleiweiss der Farbe in schwarzes Schwefelblei verwandelt wird; durch Behandlung mit Wasserstoffhyperoxyd wird jenes in weisses schwefelsaures Blei übergeführt. Auch als kosmetisches Mittel hat es Anwendung gefunden.

Nachweis.

Um Wasserstoffhyperoxyd in wässeriger Lösung nachzuweisen, säuert man dieselbe mit etwas Schwefelsäure an, setzt Aether und wenige Tropfen einer dichromsauren Kalilösung zu. Nach dem Durchschütteln erscheint die oben sich abscheidende Aetherschicht schön blau gefärbt.

Geschichte. Das Wasserstoffsuperoxyd wurde von Thenard 1818 entdeckt, indem er Säuren auf Baryumsuperoxyd einwirken liess.

Ozon. Activer Sauerstoff.

Molecularformel: O_3. Moleculargewicht = 48. Volumgewicht = 23,92 (H = 1). Volumgewicht (atmosphärische Luft = 1) 1,658. (Alle diese Zahlen sind mehr oder weniger hypothetisch.)

Das bei der Elektrolyse des Wassers erhaltene Sauerstoffgas, sowie auch solches, durch welches man zahlreiche elektrische Funken schlagen liess, oder besser noch, durch welches stark gespannte Elektricität ohne Funkenbildung geht, enthält eine gewisse Menge eines Körpers beigemischt, der sehr merkwürdige Eigenschaften besitzt und nach den bisher darüber angestellten Beobachtungen eine Modification des Sauerstoffs ist, welche wir als Ozon (von ὄζειν, riechen) bezeichnen. Derselbe Körper bildet sich auch, und zwar unter verschiedenen Bedingungen, wenn man gewisse physikalische und chemische Agentien auf atmosphärische Luft einwirken lässt, aber auch hier nur in sehr geringer Menge.

Eigenschaften des Ozons.

Die bis jetzt mit Sicherheit festgestellten Eigenschaften sind folgende: Es besitzt einen charakteristischen, durchdringenden Geruch, ist in Wasser etwas löslich und ertheilt diesem seinen Geruch und seine Eigenschaften, es reizt, in concentrirter Form eingeathmet, die Respirationsorgane sehr heftig, erregt Husten, wirkt giftig und tödtet kleinere Thiere rasch; vor Allem aber ist es dadurch ausgezeichnet, dass es das kräftigste Oxydationsmittel ist, welches wir kennen. Während der gewöhnliche Sauerstoff sich meist erst bei höherer Temperatur mit anderen Körpern chemisch vereinigt, wirkt das Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei blosser Berührung energisch oxydirend und zwar führt es die meisten Körper in die höchsten Oxydationsstufen über, die sie überhaupt bilden können. So wird Silber dadurch in Silbersuperoxyd, Phosphor in Phosphorpentoxyd, Arsen in Arsenpentoxyd, Schwefel, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in Schwefelsäure, Blei und Bleioxyd in Bleisuperoxyd,

Manganoxydul in Mangansuperoxyd, Schwefelblei in schwefelsaures Blei, Ammoniak in salpetersaures Ammonium, gelbes Blutlaugensalz in rothes u. s. w. verwandelt. Das Ozon macht ferner aus Jodkalium Jod frei, was am einfachsten daraus erhellt, dass mit Jodkaliumlösung bereiteter Stärkekleister bei Gegenwart von Ozon sich sofort aufs Tiefste bläut. Mit Jodkaliumkleister bestrichene Papierstreifen führen den Namen Ozonometer, da man von der Intensität der Färbung auf die Menge des vorhandenen Ozons schliessen kann. Diese Streifen sind das empfindlichste Reagens auf Ozon. Nun besitzen aber gewisse Oxyde des Stickstoffs gleichfalls die Eigenschaft, das Jod aus dem Jodkalium frei zu machen und somit jene Ozonometer zu bläuen; die Anwendung derselben lässt also nur dann einen Schluss zu, wenn man sich überzeugt hat, dass die Anwesenheit der Stickstoffoxyde ausgeschlossen ist. Um hier jede Ungewissheit zu beseitigen, hat man vorgeschlagen, als Ozonometer Papierstreifen anzuwenden, welche mit einer Lösung von Thalliumoxydul getränkt sind. Das Thalliumoxydul wird nämlich durch die Oxyde des Stickstoffs nicht verändert, dagegen durch Ozon in braunes Thalliumoxyd übergeführt. Aus der Intensität der Bräunung lässt sich gleichfalls, unter Zugrundelegung einer chromatischen Scala, ein Schluss auf die relative Menge des vorhandenen Ozons annähernd ziehen. Ferner werden durch Ozon viele organische Körper sehr energisch oxydirt und unter Umständen förmlich verbrannt, d. h. in die einfachsten Sauerstoffverbindungen übergeführt; andere werden dadurch in einer bestimmten, bei einem gewissen Punkte stehenbleibenden Weise verändert. Guajaktinctur wird dadurch gebläut, organische Farbstoffe aber, so namentlich Indigolösung, werden sehr rasch gebleicht. Es ist daher das Ozon ein sehr energisches Bleichmittel, eben in Folge seiner oxydirenden Wirkungen. Alle diejenigen Substanzen, die sich durch Ozon oxydiren, entozonisiren die ozonisirte Luft, d. h. sie zersetzen das Ozon und die rückständige Luft enthält nur den gewöhnlichen Sauerstoff.

Constitution des Ozons.

Das Ozon besitzt ferner eine grössere, nach allerdings nur indirecten Beobachtungen, eine $1^1/_2$ mal grössere Dichtigkeit, als gewöhnlicher Sauerstoff und ist demnach als verdichteter Sauerstoff zu betrachten. Wird eine gegebene Volummenge gewöhnlichen Sauerstoffs ozonisirt, so nimmt das Volumen desselben ab, und zwar ist die Grösse der Contraction proportional der Stärke der Ozonisation. Behandelt man den ozonisirten Sauerstoff mit Jodkalium, so verschwindet das Ozon daraus ohne Volumverminderung. Durch Glühhitze wird es zersetzt, es geht dadurch in gewöhnlichen Sauerstoff über; hierbei findet wieder eine Volumvergrösserung statt, welche soviel als das Volumen des Sauerstoffs beträgt, der ozonisirt an Jodkalium abgegeben werden kann. Diese und andere Thatsachen haben zu der Ansicht geführt, dass, wenn man Sauerstoff vollständig ozonisiren könnte, die Volumina vor und nach der Ozonisation sich verhalten würden wie die Zahlen 3 : 2; und daraus hat man den weiteren Schluss gezogen, dass das Molecül des

Ozons durch O_3 auszudrücken sei. Die Ueberführung des Sauerstoffs in Ozon lässt sich demnach durch folgende Gleichung interpretiren:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{3 Vol. Sauerstoff} \\ = \text{3 n Mol.}}} = \underbrace{2\,O_3}_{\substack{\text{2 Vol. Ozon} \\ = \text{2 n Mol.}}}$$

Diese Gleichung rückwärts gelesen, erläutert die Ueberführung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff mittelst Hitze: 2 Volumina des ersteren ergeben wieder 3 Volumina des letzteren, aus welchen sie entstanden waren. Die Einwirkung auf Jodkalium wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{O_3}_{\substack{\text{1 Vol. Ozon} \\ = \text{n Mol.} O_3}} + 2\,KJ + H_2O = \underbrace{O_2}_{\substack{\text{1 Vol. Sauerstoff} \\ = \text{n Mol. } O_2}} + 2\,KOH + J_2$$

Es bildet sich also eine dem Ozon gleiche Raummenge Sauerstoff, ferner Kaliumhydroxyd und freies Jod.

Das Ozon wird endlich auch noch durch gewisse Hyperoxyde, wie Wasserstoffsuperoxyd, Blei- und Baryumhyperoxyd, zerstört, wobei diese letzteren in einfache Oxyde verwandelt werden, während gewöhnlicher Sauerstoff entweicht.

Aus allen diesen Thatsachen geht hervor, dass das Ozon von dem gewöhnlichen Sauerstoff in sehr bemerkenswerther Weise abweicht. Wir bezeichnen die Eigenthümlichkeit der Elemente, in verschiedenen Formen aufzutreten, in welchen sie stark abweichende Eigenschaften besitzen, als Allotropie (von ἄλλος, anderer, und τρόπος, Weise, Art) und solche Stoffe selbst als allotrope. Der Sauerstoff gehört somit zu den allotropen Körpern, weil wir ihn als gewöhnlichen und als activen, als Ozon-Sauerstoff kennen. In Bezug auf Allotropie steht aber der Sauerstoff nicht allein und wir werden ihm später noch verschiedene andere Elemente an die Seite zu stellen haben.

Allotropie.

Vorkommen.

Vorkommen. Geringe Mengen von Ozon sind in der atmosphärischen Luft enthalten. Der Gehalt derselben daran ist übrigens meist sehr gering, sehr schwankend und, wie es scheint, von Jahreszeit, Temperatur, elektrischer Spannung, Zustand der Bodenoberfläche und anderen Momenten abhängig.

Von einer Darstellung reinen Ozons kann nicht die Rede sein, da eine Methode, sich diesen merkwürdigen Körper in erheblicher Menge zu verschaffen, noch fehlt. Man kann gewöhnlichen Sauerstoff oder auch atmosphärische Luft mit den wirksamsten Ozonisationsmitteln behandeln und immer wird nur eine relativ geringe Menge von Sauerstoff in Ozon verwandelt sein. Schafft man das gebildete Ozon immer wieder fort, so kann man allerdings allen Sauerstoff bis auf das letzte Theilchen in Ozon verwandeln; allein das Fortschaffen besteht eben nur in der Entozonisirung, in der Verwendung des Ozons, und so lässt sich darauf keine

Methode der Darstellung gründen. Wenn Sauerstoff so stark wie möglich ozonisirt ist, enthält er im günstigsten Falle 5 Proc. dieses Körpers. Die Unmöglichkeit, Ozon sich in grösserer Menge zu verschaffen, ist der Grund, warum die Eigenschaften des reinen Ozons eigentlich noch gar nicht bekannt sind, und sich alle Angaben nur auf Gemenge von gewöhnlichem Sauerstoff und geringen Mengen Ozon beziehen. Das, was wir von den Eigenschaften derartiger Gemenge kennen, berechtigt uns aber, anzunehmen, dass es in reinem Zustande grossartige Wirkungen hervorbringen müsste.

Darstellung: Darstellung. Die Darstellung und Bildungsweise des Ozons sind sehr mannigfach; es kann nämlich auf elektrischem, auf elektrolytischem und auf chemischem Wege erzeugt werden. a) auf elektrischem, Lässt man durch reines Sauerstoffgas zahlreiche elektrische Funken schlagen, so zeigt das Sauerstoffgas bald den charakteristischen Geruch des Ozons und bläut Jodkaliumstärke merklich. Eine viel kräftigere Wirkung erzielt man aber, wenn man den Inductionsstrom durch Sauerstoff oder atmosphärische Luft unter starker Spannung ohne Funkenentladung gehen lässt, um alle starke Licht- und Wärmeentwickelung, welche zerstörend auf das Ozon wirkt, zu vermeiden (Siemens' Ozonisationsröhre, v. Babo'scher Apparat). b) auf elektrolitischem, Auf elektrolytischem Wege bildet sich Ozon durch Zersetzung von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser mittelst eines galvanischen Stromes; das am positiven Pole sich abscheidende Sauerstoffgas zeigt Geruch und Eigenschaften des Ozons. c) auf chemischem Wege. Auf chemischem Wege endlich erhält man Ozon, indem man Phosphor bei Gegenwart von etwas Wasser mit atmosphärischer Luft in Berührung bringt, oder indem man Baryumsuperoxyd mit Schwefelsäure vermischt. Der schon bei gewöhnlicher Temperatur entweichende Sauerstoff ist stark ozonisirt. Ozon bildet sich ferner bei langsamen Verbrennungen verschiedener Körper, vielleicht bei allen Oxydationen, die bei nicht zu hoher Temperatur erfolgen, sowie bei der massenhaften Wasserverdunstung, wie sie an den Seeküsten, Gradirhäusern, in Wäldern etc. vor sich geht. Manche Körper, insbesondere organische, wie Terpentinöl und andere ätherische Oele, haben die merkwürdige Eigenschaft, bei längerer Berührung mit Luft, namentlich unter dem Einflusse des Lichtes, sich mit Sauerstoff zu beladen, denselben, ohne sich mit ihm chemisch zu verbinden, zu ozonisiren, und ihn an andere oxydable Körper wieder abzugeben. Diese Körper wirken also oxydirend und rufen alle charakteristischen Erscheinungen des ozonisirten Sauerstoffs hervor. Ozonträger. Man nennt solche Körper Ozonträger. Sie geben zuweilen Sauerstoff ohne Weiteres an oxydirbare Körper ab, zuweilen aber erst unter Mithülfe eines dritten, der ihn von dem einen Körper auf den anderen gewissermaassen überträgt. Solche übertragende Körper sind häufig organisirter Natur, und besonders zu erwähnen sind hier das Hämoglobin der rothen Blutkörperchen; es gehören dazu aber auch anorganische, wie Platinmohr, Platinschwamm und Eisenoxydulsalze.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts beobachtete Van Marum, dass Sauerstoffgas, durch welches er elektrische Funken geleitet hatte, einen eigenthümlichen Geruch annahm und die Eigenschaft erhielt, Quecksilber anzugreifen. Diese Beobachtung wurde indess nicht weiter verfolgt. Der eigentliche Entdecker des Ozons ist Schönbein, welcher es zuerst 1840 in einer der Münchener Akademie übersandten Abhandlung beschrieb. Eigenschaften, Vorkommen und Bildungsweisen wurden von ihm sehr eingehend untersucht und angegeben, bezüglich seiner Natur sprach er aber verschiedene und nicht zutreffende Ansichten aus. Anfangs hielt er es für ein neues elektronegatives Element, dann meinte er, es möge ein Bestandtheil des Stickstoffs sein und schliesslich, es sei Wasserstoffsuperoxyd, aber verschieden von Thenard's Wasserstoffsuperoxyd; letztere Meinung wurde durch Baumert's Arbeiten 1853 verstärkt. Richtige Ansichten gewannen schon vorher Marignac und de la Rive; sie erkannten 1845, dass das materielle Substrat des Ozons mit dem gewöhnlichen Sauerstoff identisch sei. Andrews' und Tait's Untersuchungen 1860 führten zu der Ueberzeugung, dass das Ozon verdichteter Sauerstoff sei; zu demselben Resultate gelangten v. Babo, Claus, Soret, Meissner und Brodie. Der von Schönbein später als Antozon unterschiedene und beschriebene Körper, welcher elektropositive Eigenschaften besitzen sollte, wurde als identisch mit dem Wasserstoffhyperoxyd erkannt; durch seine Löslichkeit in Wasser lässt es sich leicht vom Ozon unterscheiden. Mit Versuchen, das Ozon bei sehr niederer Temperatur zu verdichten, beschäftigten sich Hautefeuille und Chappius. Es gelang ihnen, ein sehr ozonreiches Gas darzustellen, welches unter hohem Drucke tiefblau erschien. Mit viel Kohlensäure gemischt, wurde schliesslich eine ebenso gefärbte Flüssigkeit erhalten.

Chemische Technik und Experimente.

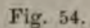
Die Bildung des Ozons auf elektrischem Wege erläutert man sehr einfach durch nachstehende Versuche, Fig. 54 und 55.

Das mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten versehene Eudiometerrohr *a* enthält Sauerstoffgas über verdünnten Jodkaliumstärkekleister in *b* abgesperrt. Man verbindet nun die beiden Drähte mit einem kräftigen Inductionsapparate und lässt Funken durchschlagen. Sehr bald giebt sich die Bildung des Ozons durch die Bläuung der Jodstärke zu erkennen, Fig. 54.

Viel stärkere Ozonisation erhält man unter Anwendung der Siemens'schen Inductionsröhre. Dieselbe besteht im Wesentlichen aus zwei concentrischen Glasröhren mit Stanniolbelegung der inneren Röhre an der inneren, der äusseren Röhre an der äusseren Wand. Die innere Röhre ist an einem Ende geschlossen und so in die äussere eingeschmolzen, dass ein Zwischenraum bleibt. Die äussere Röhre hat ein Ansatzrohr *b* an einem und ein ähnliches *a* an dem anderen Ende. Durch das eine wird Sauerstoff oder atmosphärische Luft in die Röhre eingeleitet, durch das andere entweicht der Sauerstoff oder die Luft stark ozonisirt, wenn man die Drahtenden einer kräftigen Inductionsrolle mit dem Stanniolbeleg der beiden Röhren in leitende Verbindung bringt. Die Ozonisation erfolgt hier durch die sogenannte stille Entladung. Aehnliche, auf dem gleichen Principe fussende Apparate haben v. Babo, Wills und Houzeau construirt.

Fügt man, wie es in Fig. 55 versinnlicht ist, an die Siemens'sche Inductionsröhre *A* eine kleine Flasche *C*, zur Hälfte mit dünnem Jodkaliumstärke-

kleister gefüllt und verbindet diese mit einer als Aspirator wirkenden Bunsen'schen oder Finkener'schen Pumpe *D*, so wird durch das Ansatzrohr *b* Luft durchgesaugt, welche, wenn die leitende Verbindung mit der Inductionsrolle *B*


Fig. 54.

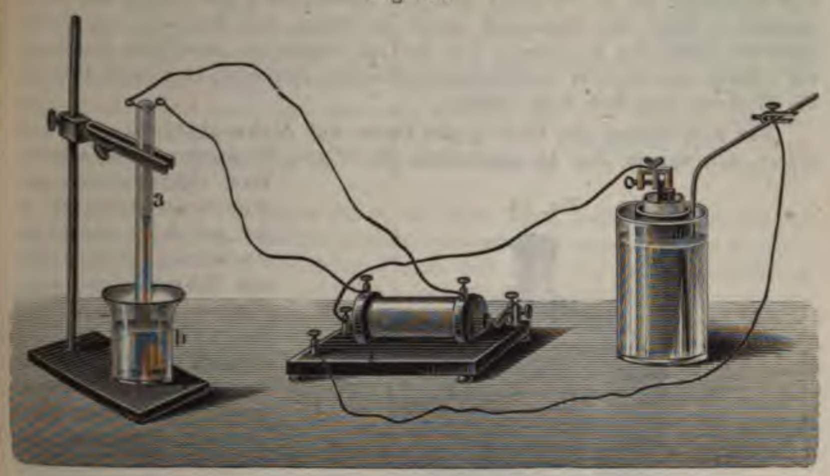
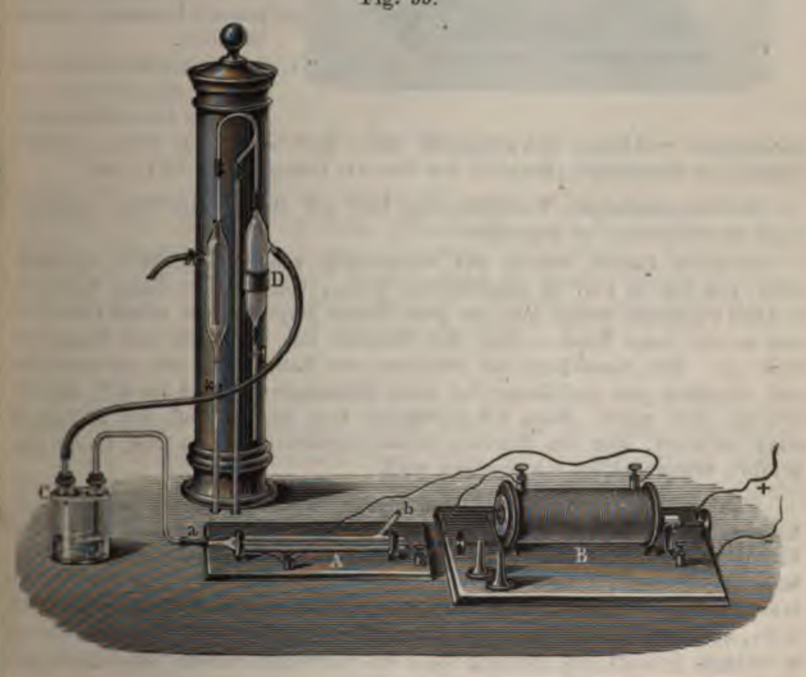


Fig. 55.



hergestellt ist, durch das Ansatzrohr *a* der Siemens'schen Röhre stark ozonisirt entweicht und den Jodkaliumstärkekleister sofort auf das Tiefste bläut. Entfernt man die Flasche, so entweicht die ozonisirte Luft nach aussen und macht sich durch sehr starken Ozongeruch erkennbar. Wendet man statt Luft Sauerstoff an, so verbindet man das Ansatzrohr *a* mit einem Sauerstoffgasometer, leitet den Sauerstoff durch die Röhre und lässt den ozonisirten entweder durch das Ansatzrohr *b* in die Luft entweichen, oder lässt ihn durch die Flasche mit dünnem Jodkaliumstärkekleister streichen; in diesem Falle ist die Wirkung natürlich noch stärker.

Zur Erläuterung der Bildung des Ozons auf elektrolytischem Wege eignet sich der in Fig. 48 abgebildete Buff'sche Wasserzersetzungsapparat. Man elektrolytisirt mittelst dieses Apparates in der auf S. 95 und 96 beschriebenen Weise stark mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser (1 Thl. Schwefelsäure auf 16 Thle. Wasser) und lässt das in der einen Glocke angesammelte Sauerstoffgas durch Oeffnung des betreffenden Hahns austreten. Es riecht sehr stark nach Ozon, und bläut ein darüber gehaltenes Ozonometer augenblicklich.

Fig. 56.



Ein an Ozon besonders reiches Sauerstoffgas erhält man durch Elektrolyse abgekühlter verdünnter Schwefelsäure unter Anwendung von Platin-Iridiumdrähten als Elektroden (Methode von Soret, Compt. rend. LVI, 390).

Das zweckmässigste Verfahren, um Luft auf chemischem Wege möglichst stark zu ozonisiren, ist folgendes:

In einen Ballon, wie er zur Versendung von Schwefelsäure verwendet wird, von der in Fig. 56 abgebildeten Form, von weissem Glase und etwa 40 Liter Capacität, bringt man ein paar Stücke Phosphor von reiner Oberfläche und so viel laues Wasser, dass der Phosphor nur zur Hälfte mit Wasser bedeckt ist. Man verschliesst die Mündung des Ballons lose mit einem Stopfen und überlässt nun das Ganze bei einer Temperatur von 16 bis 20^0 mehrere Stunden sich selbst. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Luft des Ballons so stark ozonisirt, dass ein feuchtes Jodkaliumstärkepapier in den Ballon eingeführt, augenblicklich schwarzblau wird.

Für Collegienversuche mit Ozon eignen sich vorzugsweise nachstehende Experimente: Ein mit Bleioxydhydrat bestrichener Papierstreifen wird durch Einwirkung von Ozon braun, ebenso ein mit Manganoxydulauflösung getränkter; beide Oxydhydrate werden in Hyperoxyde übergeführt. Ein mit Schwefelblei braun gefärbtes Stück Papier wird durch Bildung von schwefelsaurem Blei weiss, Indigolösung wird entfärbt, Guajaktinctur gebläut, ein feuchtes blankes Silberblech bedeckt sich allmälig mit einer schwarzen Kruste von Silberhyperoxyd; letzterer Versuch erfordert einige Zeit.

Die rasche Uebertragung des Ozons von sogenannten Ozonträgern auf dritte Körper durch Vermittelung von Platinmohr, Eisenvitriollösung oder Blutzellen lässt sich durch sehr schlagende Versuche veranschaulichen.

Löst man in einigen Grammen Guajaktinctur zwei oder drei Tropfen stark ozonisirten Terpentinöls auf, welches man erhält, indem man Terpentinöl, namentlich zur Winterzeit unter häufigem Schütteln dem Sonnenlichte aussetzt und daran erkennt, dass solches Oel die Korkstopfen ähnlich dem Chlor bleicht, so bläut sich die Guajaktinctur nicht, beinahe augenblicklich aber, wenn man etwas Platinmohr, Eisenvitriollösung oder Blutzellenlösung zufügt. Ozonisirtes Terpentinöl bleicht zwar beim Schütteln Indigolösung, aber ziemlich langsam; nach Zusatz von Blutzellen, Eisenvitriollösung oder Platinmohr aber tritt sofort vollständige Entfärbung ein. Aehnlich verhalten sich ozonisirter Aether und Bittermandelöl.

Die Zerstörung des Ozons durch die Hitze kann mittelst des in Fig. 55 abgebildeten Apparates gezeigt werden; nur schaltet man zwischen *C* und *a* eine zweikugelige Röhre ein, deren Kugeln durch zwei Gaslampen zum Glühen erhitzt werden. Der in *C* befindliche Jodkaliumstärkekleister wird nicht gebläut, so lange die ozonisirte Luft durch die stark erhitzten Kugeln streicht. Nimmt man die Flammen weg und lässt die Kugeln erkalten, so stellt sich beim Durchleiten ozonisirter Luft sofort Bläuung in *C* ein.

II. Die halogenen Elemente.

Zu dieser Gruppe gehören das Chlor, das Brom, das Jod und das Fluor.

Chlor.

Symbol: Cl. Atomgewicht: Cl = 35,5 (genauer: 35,37). Moleculargewicht: Cl_2 = 71. Volumgewicht des Gases (Wasserstoff = 1): 35,5. Volumgewicht des Gases (atmosph. Luft = 1): 2,458 berechnet, 2,41 gefunden. Volumgewicht des liquiden 1,38 (Wasser = 1). Absol. Gewicht des Gases 1000 ccm = 1 Liter wiegen bei 0° und 760 mm Barometerstand = 3,1808 g. Ein-, drei-, vier-, fünf- und siebenwerthig.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Chlor ist ein Gas, welches sich durch sehr charakteristische Eigenschaften auszeichnet. Es ist nicht, wie die bis jetzt abgehandelten elementaren Gase: Sauerstoff und Wasserstoff, farblos und geruchlos, sondern es besitzt eine grünlich-gelbe Farbe und durchdringenden, erstickenden Geruch. Es übt auf die Respirationsorgane, auch in sehr kleiner Menge eingeathmet, einen sehr nachtheiligen Einfluss aus, erregt Husten, Entzündung, Erstickungszufälle, in grösserer Menge Blutspeien, und wirkt als ein sehr heftiges Gift. Das Chlor ist ein verhältnissmässig leicht coercibles Gas: wird es nämlich bis zu — 40° abgekühlt oder bei 0° einem Druck von 10 Atmosphären ausgesetzt, so

Flüssiges Chlor.

wird es zu einer dunkelgelben Flüssigkeit von 1,38 Volumgewicht verdichtet, welche mit Wasser nicht mischbar ist, bei höherer Temperatur oder bei Aufhebung des Druckes wieder gasförmig wird und bis jetzt, auch bei einer Kälte von — 110°, nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Das Chlorgas ist 35,5 mal schwerer als Wasserstoffgas und nahezu $2^1/_2$ mal schwerer, als atmosphärische Luft. Aus diesem Grunde kann es in leeren Glasflaschen aufgefangen werden, wenn man die Leitungsröhren bis zum Grunde derselben führt. In Wasser ist es in nicht unbedeutender Menge löslich; bei einer Temperatur von 11° nimmt 1 Vol. Wasser nahezu 3 Vol. Chlorgas auf. Die Lösung des Chlorgases in Wasser führt den Namen Chlorwasser (*Aqua chlorata*, s. *aqua oxymuriatica* der Apotheken) und besitzt Geruch und Geschmack des gasförmigen Chlors. Die Löslichkeit des Chlorgases in Wasser nimmt mit der Erhöhung der Temperatur des letzteren ab. Wird Chlorwasser bis zu 0° abgekühlt, oder leitet man in Wasser von einer Temperatur unter 8° Chlorgas ein, so bildet sich ein krystallinischer Körper: die chemische Verbindung des Chlors mit Wasser, das sogenannte Hydrat desselben, Chlorhydrat, welches nach der Formel $Cl_2 + 10\, H_2O$ zusammengesetzt angesehen wird und sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder in Chlorgas und Wasser zersetzt. Wird diese Verbindung in einem zugeschmolzenen Glasrohre (Fig. 64) erwärmt, so zersetzt sie sich gleichfalls und das gasförmige Chlor kann auf diese Weise durch seinen eigenen Druck flüssig gemacht werden.

Chlorwasser.

Wirkungen des Chlors:

Sowohl im gasigen Zustande, wie in wässeriger Lösung, als Chlorwasser, übt das Chlor höchst merkwürdige Wirkungen auf die meisten organischen Substanzen aus. Diese Wirkungen lassen sich auf die energische Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff zurückführen; der Wasserstoff ist aber ein Bestandtheil aller organischen Substanzen. Wirkt nun Chlor auf gewisse organische Substanzen, besonders unter dem Einflusse des Lichtes ein, so kann der Erfolg darin bestehen, dass 1 At. Chlor der organischen Verbindung 1 At. Wasserstoff entzieht, sich mit demselben zu Chlorwasserstoff vereinigt, während ein zweites Atom Chlor an Stelle des Wasserstoffs in die organische Verbindung eintritt und die Function desselben übernimmt. Dieser Vorgang kann sich mehrmals wiederholen und schliesslich kann eine organische Verbindung entstehen, welche an Stelle ihrer sämmtlichen Wasserstoffatome eine gleiche Anzahl Chloratome enthält. Wir nennen diese Wirkung des Chlors die substituirende, und das Product, welches daraus entsteht, das Chlorsubstitutionsproduct. Da wir von dem freien Chlor annehmen, dass es im molecularen Zustande existire, d. h. dass es die chemische Verbindung von 2 At. Chlor = Cl_2 sei, so können wir uns vorstellen, dass das elektronegative Atom des Molecüls Chlor sich mit dem Wasserstoff vereinige, während das andere, elektropositive Atom an die Stelle des letzteren tritt.

a) substituirende,

Von dieser substituirenden Wirkung des Chlors ist seine oxydirende zu unterscheiden; zwar beruht auch diese auf der grossen Verwandtschaft des Chors zum Wasserstoff, aber sie setzt die Gegenwart von Wasser voraus. Hier zersetzt nämlich das Chlor das Wasser, indem es sich den Wasserstoff desselben aneignet und den Sauerstoff frei macht:

b) oxydirende.

$$Cl_2 + H_2O = \underbrace{2\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} + O.$$

Dieser Sauerstoff befindet sich in *statu nascendi* und zeichnet sich in diesem Zustande durch seine sehr stark oxydirenden Wirkungen aus. Ueberall, wo Chlor im Lichte mit Wasser zusammentrifft, erfolgt diese Zerlegung, und dadurch wird das Chlor, indem es Sauerstoff aus dem Wasser frei macht, zu einem allerdings indirecten, aber sehr energischen Oxydationsmittel. Auf dieser indirecten Oxydation beruht die bleichende Wirkung, welche das Chlor auf Farbstoffe ausübt, sowie die Zerstörung, welche Riech- und Ansteckungsstoffe, Miasmen, durch dasselbe erleiden.

In vielen Fällen ist die Wirkung des Chlors eine combinirte: es wirkt sowohl substituirend als oxydirend; dies ist besonders der Fall, wenn Indigblau in gelbes Chlorisatin übergeführt wird. In anderen Fällen ist uns die chemische Natur des Zersetzungsproductes so unbekannt, wie die des ursprünglichen Körpers; dies gilt von allen Farbstoffen der Blumen.

Da, wie wir eben gesehen haben, das Chlor das Wasser unter dem Einflusse des Lichtes zersetzt, so ergiebt sich, dass das Chlorwasser, um es unzersetzt zu erhalten, vor der Einwirkung des Lichtes geschützt aufbewahrt werden muss. Bei Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf kann man sich des Chlors zur Oxydation sehr vieler Stoffe, namentlich gewisser Metalle, mit Vortheil bedienen. Auch schweflige Säure wird durch Chlor bei Gegenwart von Wasser unmittelbar zu Schwefelsäure oxydirt:

$$\underbrace{SO_2}_{\text{Schweflige Säure.}} + 2\,Cl + 2\,H_2O = \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure.}} + 2\,HCl$$

Das Chlor besitzt sehr starke Affinitäten, ja es ist dasjenige Element, welches bei gewöhnlicher Temperatur das kräftigste Vereinigungsstreben besitzt. Mit Ausnahme des Stickstoffs, Sauerstoffs und Kohlenstoffs verbindet es sich mit allen übrigen Elementen, nichtmetallischen wie metallischen direct, und häufig sogar unter Feuererscheinung. Der gelbe Phosphor entzündet sich im Chlorgase von selbst und verbrennt zu Chlorphosphor; ebenso verhalten sich amorphes Bor und Silicium; sind letztere krystallisirt, so erfolgt die Verbrennung erst bei vorangegangener Erhitzung. Bei gewöhnlicher Temperatur verbrennen darin auch viele Metalle und metallähnliche Stoffe, wie Wismuth, Arsen, Antimon, ferner

unechtes Blattgold (eine Legirung von Kupfer und Zink); ja man kann sogar gewisse Metalldrähte in Chlorgas unter Funkensprühen ähnlich wie im Sauerstoffgase verbrennen. Es vereinigt sich sonach das Chlor mit vielen Elementen unter Feuererscheinung.

Verbrennung überhaupt.

Früher hatten wir die Verbrennung definirt als die chemische Vereinigung eines Körpers mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwickelung (vergl. S. 37 und 39). Obige Thatsachen geben uns Veranlassung, den Begriff der Verbrennung entsprechend zu erweitern; wir definiren nunmehr: unter Verbrennung versteht man jede chemische Vereinigung zweier Stoffe, welche unter Licht- und Wärmeentwickelung stattfindet.

Viele Metalloxyde verwandeln sich, wenn sie im Chlorgase zum Glühen erhitzt werden, unter Sauerstoffentwickelung in Chlormetalle. Mit Wasserstoff vereinigt sich das Chlor sofort im Lichte, nicht aber im Dunkeln. Im zerstreuten Tageslichte geht die Vereinigung allmählich, im Sonnenlichte augenblicklich und unter Explosion vor sich. Auch durch einen brennenden Körper, durch Platinschwamm und andere fein vertheilte Metalle, wie unechtes Blattgold, wird die Vereinigung unter Feuererscheinung und Explosion bewirkt. Die eigenthümlichen Wirkungen des Chlors auf organische Stoffe, welche auf seine grosse Affinität zu Wasserstoff zurückzuführen sind, haben wir oben kennen gelernt.

Da das Chlor mit Sauerstoff sich nicht direct verbindet, so kann es auch in demselben nicht verbrannt werden, es ist, wie man es ausdrückt, nicht brennbar. Dagegen verbrennt Wasserstoff, welchen man aus einer Gasleitungsröhre mit enger Mündung ausströmen lässt, nachdem man ihn angezündet hat, in einer Atmosphäre von Chlor mit weisslicher Farbe fort; das Product der Verbrennung ist Chlorwasserstoffgas. Man kann auch umgekehrt ausströmendes Chlor in einer Atmosphäre von Wasserstoff zu Chlorwasserstoffgas verbrennen; der Vorgang ist analog der Verbrennung von Sauerstoff in einer Atmosphäre von Wasserstoff (s. S. 41). Taucht man ein brennendes Wachskerzchen in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, so brennt es darin eine Zeit lang mit rother, düsterer, stark russender Flamme; nach einiger Zeit erlischt die Flamme. Die Verbrennung beruht hier gleichfalls auf der chemischen Vereinigung des Chlors mit dem Wasserstoff des Wachses, während der Kohlenstoff unverbrannt, d. i. unverbunden mit Chlor, ausgeschieden wird. Allein die durch die chemische Vereinigung des Chlors mit Wasserstoff producirte Wärme ist nicht hinreichend, um das Wachs auf seiner Entzündungs-, beziehentlich Vergasungstemperatur zu erhalten, deshalb erlischt die Kerze nach einiger Zeit.

Wenn man 1 Vol. Aethylen, (C_2H_4), mit 2 Vol. Chlor mischt und dem Gemische einen brennenden Körper nähert, so verbrennt dasselbe gleichfalls mit einer dunkelrothen Flamme unter Abscheidung einer dichten Russwolke. Auch hier beruht die Verbrennung auf der chemischen Vereinigung des Chlors mit dem Wasserstoff des Aethylens

während der Kohlenstoff in fein vertheiltem Zustande sich abscheidet. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_2H_4 + 2\,Cl_2 = 4\,HCl + C_2.$$

Ein mit Terpentinöl getränktes Stück Fliesspapier entzündet sich in einer Flasche mit Chlorgas von selbst unter Bildung von Chlorwasserstoff und Abscheidung von Russ. Diese drei Thatsachen beweisen, dass die Verbrennung kohlenwasserstoffhaltiger Substanzen in Chlor auf der Verbindung des letzteren mit dem Wasserstoff beruht, und dass der Kohlenstoff sich dabei mit dem Chlor nicht verbindet und deshalb ausgeschieden wird.

Nomenclatur der Chlorverbindungen.

Das Chlor vermag sich, ähnlich dem Sauerstoff, mit gewissen Elementen in mehreren Verhältnissen zu verbinden, die häufig den Sauerstoffverbindungen dieser Elemente proportional zusammengesetzt sind. Diese Parallele ist aber nur zutreffend unter der Voraussetzung, dass 1 Atom Sauerstoff 2 Atomen Chlor aequivalent ist. Man bezeichnet diese verschiedenen Chlorungsstufen durch die Namen Chlorür, Chlorid und Superchlorid, von welchen das Chlorür dem Oxydul, das Chlorid dem Oxyd und das Superchlorid dem Superoxyd entspricht. Oder es wird die Anzahl der Chloratome im Molecül durch Vorsetzung der Worte: ein-, zwei-, dreifach, oder des griechischen Zahlwortes ausgedrückt, z. B. Dreifach- und Fünffach-Chlorphosphor = Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Chlor findet sich in freiem Zustande in der Natur nicht, dagegen in grosser Menge und sehr verbreitet in Verbindung mit verschiedenen Metallen, insbesondere mit Natrium als Kochsalz (Seesalz, Steinsalz).

Darstellung. Zur Darstellung des Chlors bedient man sich entweder der Chlorwasserstoffsäure oder des Chlornatriums.

Aus Chlorwasserstoff erhält man Chlor, indem man denselben unter Erwärmen auf Mangansuperoxyd einwirken lässt. Der Vorgang verläuft wahrscheinlich in zwei Phasen; in der ersten vereinigt sich der Wasserstoff des Chlorwasserstoffs mit dem Sauerstoff des Mangansuperoxyds zu Wasser und das Chlor tritt an die Stelle des Sauerstoffs und bildet das dem Mangansuperoxyd entsprechende Mangansuperchlorid:

$$1)\ MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_4 + 2\,H_2O.$$

Dieses Mangansuperchlorid ist jedoch von sehr geringer Beständigkeit und zersetzt sich in der Wärme sofort in Chlor und Manganchlorür:

$$2)\ MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2.$$

Bei dieser Darstellungsweise entwickelt sich das Chlor ziemlich stürmisch; eine langsamere und stetigere Entwickelung erhält man, wenn man auf ein Gemenge von Kochsalz und Braunstein Schwefelsäure einwirken lässt. Die Umsetzung, welche dabei stattfindet, besteht dem

Endresultate nach darin, dass schwefelsaures Natron und schwefelsaures Mangan gebildet werden, welche im Rückstande bleiben, während das gesammte Chlor des Kochsalzes als Gas in Freiheit gesetzt wird und der Wasserstoff der Schwefelsäure mit dem Sauerstoff des Manganhyperoxyds sich zu Wasser vereinigt:

$$2\,NaCl + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2\,Cl + 2\,H_2O.$$

Deacon's Process.

Eine in neuerer Zeit für die Gewinnung des Chlors in grösserem Maassstabe bestimmte Methode der Chlorbereitung beruht darauf, dass Chlorwasserstoffgas und Sauerstoff (atmosphärische Luft) sich bei Gegenwart gewisser Metallsalze, vorzugsweise Kupfervitriol, schon in verhältnissmässig niederer Temperatur (bei 200° bis 400°) in Wasser und Chlor umsetzen. Der Kupfervitriol ist nach der Reaction unverändert, und eine geringe Menge dieses Salzes vermag eine grosse Menge von Salzsäure in Chlor und Wasser umzusetzen. Dieselbe Umsetzung erfolgt, wenn man Chlorwasserstoffgas und atmosphärische Luft über glühende Ziegelsteine leitet; doch ist dazu eine höhere Temperatur nothwendig. Bei dem von Deacon angegebenen Processe werden die Ziegelstücke vorher mit einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol getränkt; die Zersetzung findet dann bei niederer Temperatur statt.

Soll das Chlor über Sperrflüssigkeiten aufgefangen werden, so muss man hierzu warmes Wasser anwenden, da es in kaltem in beträchtlicher Menge löslich ist und mit Quecksilber sich schon bei gewöhnlicher Temperatur chemisch verbindet. Das Chlorwasser erhält man durch Einleiten von Chlorgas in reines destillirtes Wasser von mindestens + 11° unter möglichster Abhaltung des Lichtes.

Anwendung.

Anwendung. Wegen seiner kräftig bleichenden Wirkungen findet das Chlor eine ausgedehnte Anwendung in dem neueren Bleichverfahren, zum Bleichen gefärbter oder bedruckter baumwollener Gewebe, sowie zur Desinfection, d. h. zur Zerstörung von Riechstoffen, Miasmen und Contagien. In beiden Fällen wird das Chlor nicht direct, sondern als Chlorkalk (Bleichkalk) angewandt; es ist dies eine Verbindung, die schon durch den Kohlensäuregehalt der Luft langsam zersetzt wird und Chlor entwickelt. Das Chlor dient ferner in vielen Fällen bei chemischen Processen als kräftiges Oxydationsmittel. Früher wurde das Chlorwasser häufig bei typhösen und infectiösen Krankheiten innerlich angewendet. Gegenwärtig scheint seine Anwendung eine sehr beschränkte zu sein. Nach Frerichs ist das freie Chlor ein mächtiges Erregungsmittel für die Leber.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt, als er Salzsäure auf Mangansuperoxyd einwirken liess; im Sinne seiner phlogistischen Auffassung bezeichnete er es als dephlogistisirte Salzsäure; später wurde es seiner oxydirenden Wirkungen wegen für eine Sauerstoffverbindung, für oxygenirte Salzsäure gehalten (von älteren Aerzten wird es heute noch unter dem Namen *Acidum muriaticum oxygenatum* verschrieben). Die Auffassung rührt

von Berthollet her, welcher gefunden hatte, dass Chlorwasser unter dem Einflusse des Lichtes Sauerstoffgas entwickele. Diese Thatsache deutete er durch die Annahme, dass das Chlor eine Verbindung von Salzsäure und Sauerstoff sei, welche durch das Sonnenlicht in ihre Bestandtheile zerlegt werde. Erst den vereinten Bemühungen Gay-Lussac's, Thenard's und insbesondere Davy's gelang es 1809, die Beweise für die elementare Natur des Chlors zu erbringen. Doch wurden diese Beweise keineswegs sofort als stichhaltig angenommen; besonders bemühte sich Berzelius, zu zeigen, dass die Ansicht von der einfachen Natur des Chlors, obgleich sie durch die Experimente nicht widerlegt werden könne, doch theoretisch unzulässig sei, weil sie Verwirrung in die Chemie bringe. Bei dieser Gelegenheit machte Berzelius eine Aeusserung, welche sehr charakteristisch ist für die Denkweise des grossen Forschers, der die Chemie als ein wissenschaftliches Ganze, als ein System von widerspruchslos angeordneten Begriffen betrachtete, und die gerade heute verdient, in das Gedächtniss zurückgerufen zu werden. Berzelius sagte: „Ich fordere unnachsichtlich von einem jeden chemischen Satze, dass er mit der übrigen chemischen Theorie übereinstimme, und ihr einverleibt werden könne; im entgegengesetzten Falle muss ich ihn verwerfen, es sei denn, dass die unumstössliche Evidenz desselben eine Revolution in der mit ihm nicht passenden Theorie nothwendig mache." Erst nachdem das Jod 1812 entdeckt, Gay-Lussac 1815 gezeigt hatte, dass das Cyan gleichfalls keinen Sauerstoff enthalte und so die isolirte Stellung des Chlors durch die Beziehungen seiner Verbindungen zu denen der genannten Körper aufgehoben war, wurde die neuere Auffassung von der elementaren Natur des Chlors allgemein angenommen und auch von Berzelius vom Jahre 1821 ab vertreten. Die Bezeichnung Chlor wurde dem Elemente von Davy ertheilt, der es seines grüngelblichen Aussehens wegen (von χλωρός) so benannte.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung von Chlor.

Zur Darstellung des Chlors aus Braunstein und Chlorwasserstoffsäure dient der in Fig. 57 (a. f. S.) abgebildete Apparat.

Man bringt den gepulverten Braunstein in den Kolben, giesst durch die Trichterröhre die Chlorwasserstoffsäure ein, setzt den Kolben in ein Sandbad und erwärmt mittelst Kohlenfeuer oder mittelst einer Lampe. Das Gas, welches immer geringe Mengen von Chlorwasserstoffsäure mit sich führt, gelangt in die Waschflasche, in der sich etwas Wasser befindet, durch welches die Säure vollständig zurückgehalten wird. Aus dieser wird das Gas in das Wasser der pneumatischen Wanne geleitet. Dasselbe muss warm sein; da aber Chlor auch etwas in warmem Wasser löslich ist, so muss man, um sich vor den schädlichen Wirkungen des abdunstenden Chlors möglichst zu schützen, die Gasleitungsröhre bis zum Grunde der umgestürzten Flasche hinauf gehen lassen, auch beschleunige man die Gasentwickelung so viel als möglich. Die Gasleitungsröhre hat dann die in Fig. 58 (a. f. S.) abgebildete Stellung und wird dem Kolben erst dann angefügt, nachdem sie mit ihrem Schenkel in die bereits auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehende und mit warmem Wasser gefüllte Flasche eingeführt ist. Auf diese Weise hat das entwickelte Gas nicht den Weg durch die Wassersäule zu nehmen und ist deshalb der auflösenden Wirkung des Wassers viel weniger ausgesetzt. Um sich noch weiter vor den Wirkungen des Chlorgases zu schützen, kann man mehrfach zusammengelegte, mit Alkohol befeuchtete und dann gelinde ausgedrückte Leinwand, auch wohl

einen eben so behandelten Schwamm vor Nase und Mund binden. Als Sperrflüssigkeit kann man sich endlich statt des warmen Wassers einer gesättigten Kochsalzauflösung bedienen, welche viel weniger Chlor absorbirt als reines Wasser.

Fig. 57.



Fig. 58.



Zur Darstellung des Chlorgases aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure dient gleichfalls der in Fig. 57 oder 58 abgebildete Apparat. Zu diesem Zwecke giebt man in den Kolben ein inniges Gemenge von 1 Thl. Braunstein, 4 Thln. Kochsalz und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure; die beiden ersten Substanzen werden fein gepulvert. Soll das Chlorgas aufbewahrt werden, so

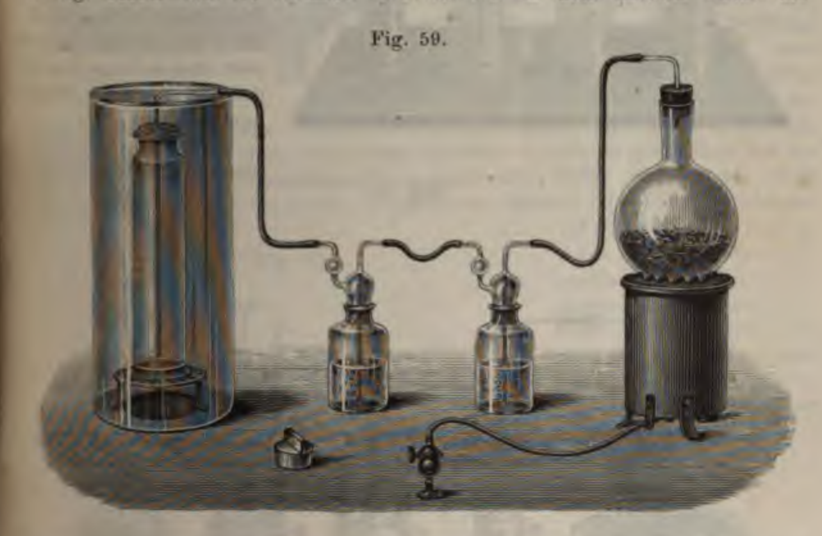
verschliesst man die damit gefüllten Flaschen sogleich mit gut schliessenden geölten Stopfen und stellt die Flaschen verkehrt in zur Hälfte mit Wasser gefüllte Gläser, wie Fig. 9, S. 49, zeigt.

Auffangen von trockenem Chlorgase.

Wenn man trockenes Chlorgas erhalten will, so wendet man den Apparat Fig. 59 an. Das auf eine der beiden soeben beschriebenen Weisen entwickelte Chlor geht durch zwei Waschflaschen, von welchen die eine zur Hälfte mit Wasser, die andere mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist; das Wasser absorbirt neben etwas Chlor das mechanisch mitgerissene Salzsäuregas und die Schwefelsäure das aus der ersten Waschflasche stammende Wasser.

Das so hinreichend getrocknete Gas gelangt nun durch den Gasleitungsschlauch und durch die unter rechtem Winkel gebogene Leitungsröhre bis auf den Boden einer vorher sorgfältig ausgetrockneten leeren cylindrischen Flasche. In Folge seiner Schwere sammelt sich das Gas in dem unteren Theile der

Fig. 59.



Flasche an und verdrängt allmählich die atmosphärische Luft aus demselben. Aus der Farbe des Inhaltes der Flasche, welche natürlich von weissem Glase sein muss, erkennt man, in wie weit sie mit Chlorgas gefüllt ist. Um die Verbindung mit der Luft thunlichst zu beschränken, ist die Oeffnung der Flasche mit Baumwolle bedeckt. Die Flasche selbst befindet sich auf einem Dreifuss, welcher über eine Abzugsöffnung gestellt ist und ist ausserdem noch durch einen Glasmantel von der umgebenden Luft abgeschlossen. Ist die Füllung beendet, so zieht man das Gasleitungsrohr langsam aus der Flasche heraus und verschliesst diese mit einem gut eingeriebenen und etwas geölten Glasstöpsel.

Hat man mehrere Flaschen auf diese Weise mit Chlorgas zu füllen, so lässt man letzteres aus einer in die andere treten, wie dies durch Fig. 60 (a. f. S.) ohne weitere Beschreibung verständlich wird. Um durch das überschüssig entweichende Chlorgas nicht belästigt zu werden, verbindet man die letzte Flasche mit dem Absorptionsgefässe *D*, welches gelöschten, etwas angefeuchteten Kalk oder Natronlauge enthält. In letzterem Falle muss der Entwickelungskolben mit einer Sicherheitsröhre versehen werden, damit nach Beendigung des Vorganges nicht etwa ein Zurücksteigen der Sperrflüssigkeit eintritt.

Bereitung von Chlorwasser.

Zur Bereitung des Chlorwassers kann man das auf gewöhnliche Weise entwickelte Chlorgas durch eine Reihe von dreifach tubulirten Wulf'schen Flaschen (Fig. 61) leiten, die zu $^3/_4$ mit destillirtem Wasser von wenigstens + 11° gefüllt sind.

Oder man leitet das Gas in eine Retorte, Fig. 62, die mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllt ist und verkehrt, mit der Wölbung nach oben, auf einem Strohkranze steht. Sobald sich über dem Wasser so viel Gas angesammelt hat, dass das Wasser aus dem Halse auszufliessen droht, unterbricht man die Gasentwickelung, schüttelt die Flüssigkeit tüchtig durch, leitet wieder Gas ein und setzt dies so lange fort, bis das Chlorgas mit Wasser gesättigt ist.

Fig. 60.



Diese zeitweise Unterbrechung der Gasentwicke-

Fig. 61.



lung kann, wie aus der Natur des Processes hervorgeht, eigentlich nur eine Mässigung zur Folge haben. Um durch die einstweilen in die Luft entweichenden Chlormengen nicht belästigt zu werden, wendet man ein Entwickelungsgefäss an, welches, wie Fig. 63 zeigt, vorgerichtet ist. Der mit dem Quetschhahn *h'* versehene Schlauch leitet das Gas in einen Abzug. Wird das Gas aufgesammelt oder zum Zweck seiner Absorption in Wasser geleitet, so ist der Quetschhahn *h'* geschlossen, der Quetschhahn *h* aber geöffnet. Während man die vollständige Absorption des eingeleiteten Gases durch Schütteln zu bewirken sucht, schliesst man den Hahn *h* und öffnet den Hahn *h'*. Man kann die Vorrichtung auch dahin abändern, dass man die linke Seite gleichfalls

it einer Gasleitungsröhre versieht, also genau wie die rechte construirt. Diese
eite Leitungsröhre wird in eine zweite, mit Wasser gefüllte und mit der Wölbung nach oben gekehrte Retorte eingesenkt; auf diese Weise geht von dem entwickelten Chlor nichts verloren.

Fig. 62.



Chlorhydrat.

Das krystallisirte Chlorhydrat erhält man, indem man eine der Flaschen des Apparates, Fig. 61, mit Eis umgiebt. Um hieraus flüssiges Chlor darzustellen, muss man einen kalten Wintertag benutzen; man verfährt folgendermaassen: Man giesst die ganze Flüssigkeit sammt den Krystallen auf einen Glastrichter, dessen Oeffnung durch Asbest lose verstopft ist, lässt das flüssige Chlorwasser vollständig abfliessen und presst hierauf die zu-
gebliebenen Krystalle zwischen kaltem Fliesspapier aus, ohne sie mit den
den zu berühren; dann bringt man dieselben in den unteren Theil von *ba*
gebogenen, aus dickwandigem Glase bestehenden Röhre *cba*, Fig. 64. Diese
ichtungen müssen im Freien vorgenommen werden. Die Röhre wird dann bei *c* ausgezogen und möglichst stark im Glase zugeschmolzen; während des Ausziehens und Abschmelzens befindet sich der Schenkel *ba* in einer Kältemischung. Will man nun das Chlor verflüssigen, so

Fig. 63.

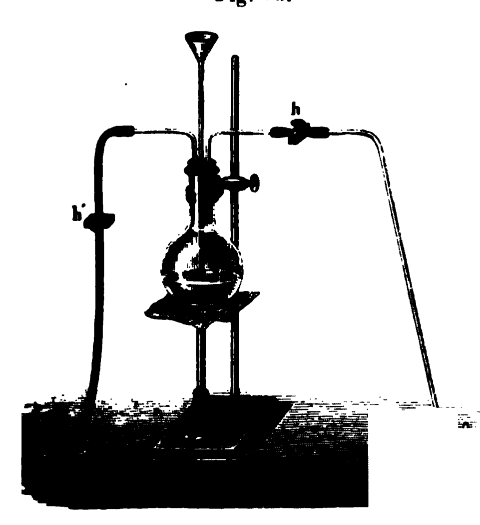
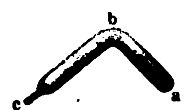


Fig. 64.



taucht man den Schenkel *ba* in Wasser von circa + 35°; das Chlorhydrat wird zersetzt und die Krystalle verwandeln sich in zwei scharf geschiedene Flüssigkeitsschichten, von welchen die untere, tief-
gefärbte, liquides Chlor, die obere dagegen eine gesättigte Auflösung
Chlor in Wasser ist. Bringt man hierauf den Schenkel *bc* in eine Kälte-
ung, so beginnt das liquide Chlor zu sieden, destillirt über und verdich-
ich in *bc*. Das zersetzte Chlorhydrat wird wieder gebildet, wenn man
Schenkel *bc* aus der Kältemischung zieht und den Schenkel *ba* hinein-
t; das Chlor wandert aus jenen in diesen zurück und nach einiger Zeit
sich die feste Verbindung wieder gebildet. Auf diese Weise lässt sich

mittelst der einmal hergestellten Vorrichtung der Versuch mehrmals wiederholen.

Experimente mit Chlor.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Chlors können folgende Experimente angestellt werden.

1. Man bringt mit Krapproth oder mit Indigo gefärbte Zeugstücke in eine Flasche mit trockenem Chlor; so lange dieselben trocken sind, wird die Farbe nicht angegriffen, sowie man sie aber befeuchtet, wird die Farbe zerstört.

2. Kattunstücke, welche mit verschiedenen Farben bedruckt sind, werden in Chlorwasser gebracht; je nach der Natur des Farbstoffes werden sie ganz oder theilweise, in kürzerer oder längerer Frist gebleicht.

3. Man taucht eine brennende Wachskerze in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche; dieselbe erlischt und hierauf entflammt sich der von dem Kerzchen aufsteigende Rauch unter Abscheidung von Russ.

4. Ein in Terpentinöl getauchter Streifen Papier wird in eine Flasche mit Chlorgas gebracht und dieselbe sogleich wieder lose verkorkt. Das Terpentinöl entflammt sich unter schwacher Explosion und es wird eine grosse Menge Kohlenstoff als Russ abgeschieden. Bringt man nun einen befeuchteten Streifen Lackmuspapier in die Flasche, so wird derselbe durch die gebildete Salzsäure geröthet. Damit dieser schöne Versuch sicher gelinge, ist es nothwendig, dass das Terpentinöl echt, nicht ozonhaltig und verharzt, das Chlorgas frei von atmosphärischer Luft und die Temperatur nicht zu niedrig sei.

Fig. 65.



5. Angezündetes Leuchtgas brennt in einer Chloratmosphäre unter starker Russabscheidung fort. In dem Verbrennungsproduct weist man die gebildete Chlorwasserstoffsäure durch Lackmuspapier nach.

6. Chlorgas und Wasserstoffgas, zu gleichen Raumtheilen gemengt, vereinigen sich in directem Sonnenlichte unter Explosion. Man füllt Flaschen aus weissem Glase (in grünen Flaschen gelingt der Versuch nicht) zu gleichen Raumtheilen mit Chlorgas und Wasserstoffgas in einem dunkeln Zimmer oder bei Kerzenschein, und umgiebt sie nach der Füllung sogleich mit einem undurchsichtigen Futterale. Steht die Sonne hoch und klar und wirft man die Flasche direct aus der Umhüllung in die Luft, so findet die Explosion unmittelbar unter Zertrümmerung der Flasche statt. Der Versuch gelingt übrigens nur dann, wenn es vollkommen klarer Himmel ist und die Sonne hoch steht. Fehlen diese Bedingungen, so kann man folgendes Experiment anstellen.

7. Man lässt die beiden in zwei gleich grossen Glascylindern aufgefangenen Gase (Chlorgas und Wasserstoffgas) in der Weise sich mischen, dass man die Gefässe mit einander zugekehrten Mündungen auf einander stellt, zieht

alsdann die Deckplatten zwischen den Cylindern weg, Fig. 65, und nähert, nachdem beide Gase durch Hin- und Herschwenken hinreichend gemischt sind, die Mündungen der Cylinder einer Flamme. Mit einem eigenthümlichen Geräusch schlägt die Flamme in die Gefässe, aus denen sich alsbald dichte Salzsäurewolken erheben, Fig. 66. (A. W. Hofmann.)

8. Man nimmt zwei gleich weite Glascylinder, deren Mündung abgeschliffen ist, von denen aber der eine den doppelten Rauminhalt des anderen besitzt, füllt den grösseren mit trockenem Chlorgase, den kleineren mit Grubengas. Hierauf mischt man den Inhalt der beiden Cylinder in der unter 7. beschriebenen Weise und bringt einen brennenden Span an die Mündung derselben; es findet Entzündung unter schwacher Explosion statt und aus den Cylindern erhebt sich eine rothe, düstere Flamme mit starker Russabscheidnng, Fig. 67.

9. Gepulvertes Antimon, Arsen oder Wismuth in eine Flasche mit Chlorgas geschüttet, verbrennen darin unter lebhaftem Erglühen und Bildung von



Fig. 67.

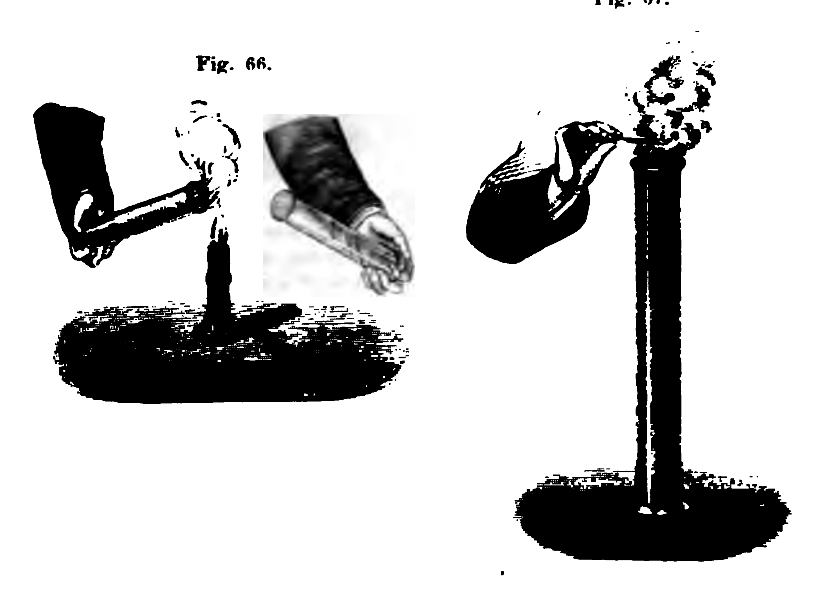
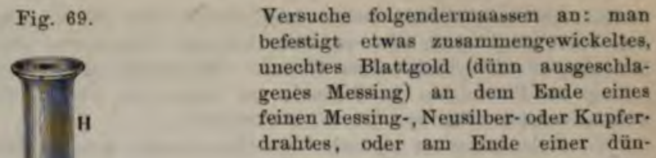


Fig. 66.

Chlormetall. Eine dazu sehr geeignete Vorrichtung, die namentlich der Unannehmlichkeit enthebt, die dabei auftretenden schädlichen Dämpfe einzuathmen, versinnlicht Fig. 68 (a. f. S.). Die mit Chlorgas gefüllte Flasche ist durch eine weite Kautschukröhre mit dem kleinen Kölbchen in Verbindung gesetzt, in welchem sich gepulvertes Antimon befindet. Wird das Kölbchen so weit gehoben, dass das gepulverte Antimon in die Flasche fällt, so tritt in Folge des Erglühens der Antimontheilchen bei ihrer Verbrennung ein glänzender Feuerregen ein. Ist kein Chlor mehr vorhanden, so zeigt sich am Boden der Flasche eine gelbliche Masse: das gebildete Chlorür. Bei diesem Versuche ist darauf zu sehen, dass der Kork auf die Flasche nicht luftdicht aufgesetzt ist. Schliesst er luftdicht, so kann die Flasche durch die rasch sich ausdehnenden Dämpfe zersprengt werden.

10. Mit unechtem Blattgold armirte dünne Drähte aus Neusilber, Messing oder eine sehr dünne Stahlfeder verbrennen darin ebenfalls. Man stellt diese

Fig. 69.



Versuche folgendermaassen an: man befestigt etwas zusammengewickeltes, unechtes Blattgold (dünn ausgeschlagenes Messing) an dem Ende eines feinen Messing-, Neusilber- oder Kupferdrahtes, oder am Ende einer dün-

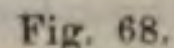
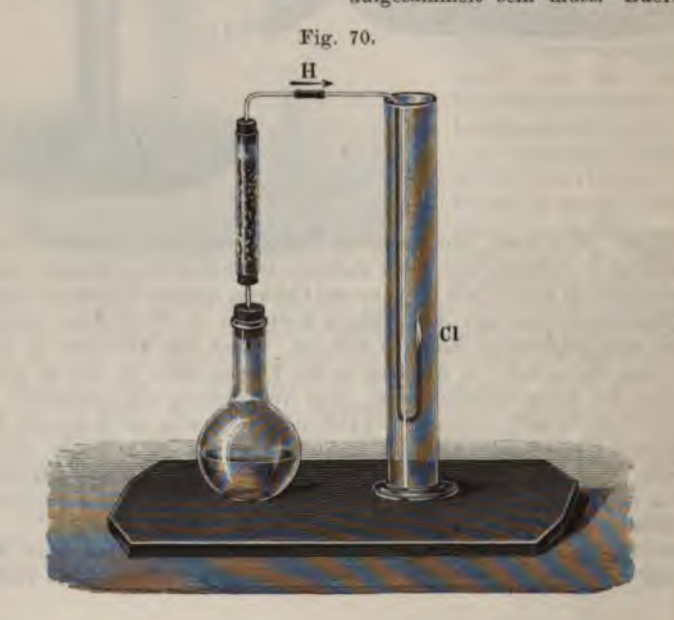


Fig. 68.



nen Stahlfederspirale, und senkt die Vorrichtung in eine, wenigstens 3 bis 4 Pfund Wasser fassende Flasche mit Chlorgas, welches trocken und auf die in Fig. 59 oder 60 versinnlichte Weise aufgesammelt sein muss. Zuerst ent-

Fig. 70.



zündet sich das Blattgold, hierauf aber auch der Metalldraht, der dann mit starkem Glanze und nach Umständen mit Funkensprühen verbrennt. Das unechte Blattgold wirkt hier in ganz ähnlicher Weise, wie der Zunder bei dem früher beschriebenen Sauerstoffexperimente: der Verbrennung einer Stahlfeder im Sauerstoffgase.

Dass Wasserstoffgas in Chlor, und Chlorgas in Wasserstoffgas brennt, d. h. dass die Vereinigung der beiden Gase unter Feuererscheinung erfolgt, lehren die in Fig. 69 und 70 versinnlichten Versuche.

Zündet man das aus einer Röhre ausströmende Wasserstoffgas an und senkt es in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder, so brennt es mit weisslicher Flamme fort (Fig. 70). Umgekehrt kann Chlor in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas verbrennen. Zu diesem Zwecke füllt man einen Cylinder mit Wasserstoffgas, hebt ihn mit der Mündung nach unten gerichtet vertical aus der pneumatischen Wanne heraus und entzündet den Wasserstoff in dem Momente, in welchem man den Cylinder über das Chlorentwickelungsgefäss stülpt (Fig. 69). Das ausströmende Chlor entzündet sich an dem brennenden Wasserstoff und brennt beim Niederdrücken des Cylinders in dem oberen Theile desselben so lange fort, bis der Wasserstoff consumirt ist. Man muss genau darauf sehen, dass der Chlorstrom in dem Augenblicke sich entzündet, in welchem er durch die Wasserstoffflamme tritt. Ist dies nicht der Fall, so muss man den Wasserstoffcylinder sofort entfernen, weil sich sonst ein explosives Gemenge von Chlor und Wasserstoff bildet. Das Product der Verbrennung ist selbstverständlich gleichfalls Chlorwasserstoff; der Vorgang ist analog dem auf S. 41 Gesagten zu deuten.

Verbindungen des Chlors.

Chlorwasserstoff, Chlorwasserstoffsäure.

Syn. Salzsäure.

HCl.

Moleculargewicht = 36,5. Volumgewicht (Wasserstoff = 1): 18,25. Volumgewicht (atmosphärische Luft = 1): 1,264 berechnet, 1,274 gefunden. Procentische Zusammensetzung: Chlor 97,25, Wasserstoff 2,75.

Eigenschaften. a) Physikalische.

Eigenschaften. Die Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff ist ein farbloses, an der Luft dicke, weisse Nebel verbreitendes Gas von stechendem Geruch, es ist unathembar, wirkt auf die Respirationsorgane sehr nachtheilig ein und verursacht Jucken und Entzündung auf der Haut; es röthet Lackmuspapier energisch, ist nicht brennbar und unterhält auch das Verbrennen der Körper nicht.

Flüssiger Chlorwasserstoff.

Bei einem Drucke von 26 Atmosphären und einer Temperatur von — 4° wird das Chlorwasserstoffgas zu einer farblosen, das Licht stark brechenden Flüssigkeit verdichtet. Es ist durch seine ausserordentliche

Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet; ein Volumen Wasser löst nämlich bei 0° und 760 mm Barometerstand nicht weniger als 405,2 Volumina Chlorwasserstoffgas auf, und die Absorption erfolgt mit so grosser Heftigkeit, dass, wenn man einen mit diesem Gase gefüllten Cylinder mit seiner Mündung unter Wasser bringt, dieses wie in einen luftleeren Raum hineinstürzt.

Salzsäure.

Die Auflösung des Chlorwasserstoffgases in Wasser stellt die sogenannte Salzsäure dar, von welcher unten ausführlicher die Rede sein wird.

Die grosse Löslichkeit des Gases in Wasser ist auch der Grund seines Rauchens an der Luft; dieselbe enthält nämlich stets Wasserdampf, mit welchem sich das Chlorwasserstoffgas zu einer weniger flüchtigen Verbindung vereinigt und diese condensirt sich dann zu sogenanntem Bläschendampf. Diese Erscheinung des Rauchens an der Luft bieten noch verschiedene andere Körper dar; aber immer beruht es darauf, dass der betreffende Körper grosse Neigung hat, sich mit Wasserdampf zu vereinigen und damit eine weniger flüchtige Verbindung zu bilden, die sich condensirt. In vorher getrockneter Luft bildet Chlorwasserstoffgas keine Nebel.

b) chemische

Mit Metalloxyden und Metallhydroxyden wird es in der Weise zersetzt, dass das Metall sich mit dem Chlor zu einem Chlormetall vereinigt, während Wasserstoff und Sauerstoff Wasser bilden. Bezeichnen wir mit M ein beliebiges einwerthiges Metall, so lassen sich beide Reactionen durch die Formeln:

$$\underbrace{M_2O}_{\text{Metalloxyd}} + 2\,HCl = \underbrace{2\,MCl}_{\text{Chlormetall}} + H_2O$$

$$\underbrace{MOH}_{\text{Metallhydroxyd}} + HCl = MCl + H_2O$$

ausdrücken. Bei diesen Reactionen wird sowohl der basische Charakter der Metalloxyde, wie der saure des Chlorwasserstoffgases aufgehoben: die resultirende Verbindung ist neutral, d. h. sie hat weder den Charakter einer Basis, noch den einer Säure, es ist ein Chlormetall.

Eigenschaften der wässerigen Salzsäure.

Wässerige Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure (der Name Salzsäure rührt von ihrer Bereitung aus „Salz" her). Die Auflösung des Chlorwasserstoffgases in Wasser führt den Namen Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure, *Acidum muriaticum s. hydrochloricum.* Dieselbe stellt in reinem Zustande eine farblose, an der Luft rauchende, stechend riechende und sehr sauer schmeckende Flüssigkeit dar, welche ätzend wirkt. Die in der Kälte gesättigte Auflösung des Chlorwasserstoffgases in Wasser zeigt das Volumgewicht 1,21. Wird dieselbe erwärmt, so entweicht reichlich Chlorwasserstoffgas, während der Siedepunkt fortwährend steigt, bis er 110° erreicht hat. Bei dieser Temperatur bleibt er constant und

nun destillirt eine Säure über, welche ein Volumgewicht von 1,10 zeigt und bei Normalluftdruck noch 20,2 Gewichtsprocente Chlorwasserstoffgas enthält; sie kann als eine chemische Verbindung von 1 Molecül Chlorwassserstoffgas und 8 Molecülen Wasser, $HCl + 8 H_2O$, betrachtet werden; diese Säure raucht nicht an der Luft. Die wässerige Salzsäure, eines der in der Chemie am häufigsten angewandten Reagentien, besitzt alle jene Eigenschaften, die man als charakteristisch für die Säuren ansieht. Sie schmeckt stark sauer, wirkt ätzend und röthet Lackmuspapier energisch, sie neutralisirt ferner die stärksten Basen vollständig. Die Neutralisation erfolgt durch die Vertretung ihres Wasserstoffs durch Metalle oder metallähnliche zusammengesetzte Radicale. Wirken die Metalle in Form von Oxyden oder Hydroxyden auf die Salzsäure ein, so vereinigt sich, wie obige Formeln zeigen, der Wasserstoff der letzteren mit dem Sauerstoff oder dem Hydroxyl (O H) des Metalls zu Wasser und das Metall mit Chlor zu einem Metallchlorid.

Viele Metalle sind fähig, unmittelbar mit der Salzsäure in Reaction zu treten, in diesem Falle wird der Wasserstoff in Freiheit gesetzt; bezeichnet M ein zweiwerthiges Metall, so lässt sich der Vorgang durch die allgemeine Formel

$$M + 2 HCl = MCl_2 + 2 H$$

ausdrücken. Die Schwefelverbindungen gewisser Metalle lösen sich in Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung auf, mit Superoxyden, z. B. Mangansuperoxyd, entwickelt sie Chlor.

Rohe Salzsäure.

Die rohe Salzsäure des Handels ist gewöhnlich gelb gefärbt durch einen geringen Gehalt an Eisenchlorid, ausserdem enthält sie kleine Mengen von Chlornatrium, schwefelsaures Natron und Arsen.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Chlorwasserstoffgas ist ein Bestandtheil der gasigen Auswurfsproducte der Vulcane; wässerige Chlorwasserstoffsäure ist in sehr geringer Menge im Magensaft enthalten und spielt hier eine wichtige Rolle bei der Verdauung.

Darstellung. Chlorwasserstoffsäure kann, wie beim Chlor dargelegt wurde, durch directe Vereinigung seiner Elemente erhalten werden. Die gewöhnliche Methode, um dieselbe in grösserer Menge darzustellen, besteht jedoch darin, dass man Chlornatrium, unser gewöhnliches Kochsalz, mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Die Entwickelung des Chlorwasserstoffgases beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur, wird aber durch gelindes Erhitzen befördert und vollendet. Das Gas muss, wenn man es als solches erhalten will, über Quecksilber aufgefangen werden. Zur Darstellung der wässerigen Chlorwasserstoffsäure leitet man das Gas bis zur Sättigung in Wasser ein.

Der Vorgang bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure wird durch folgende Formelgleichung ausgedrückt:

$$2 NaCl + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{schwefels. Natron}} + 2 HCl.$$

Das Wesen desselben besteht also darin, dass das Natrium des Kochsalzes den Wasserstoff der Schwefelsäure ersetzt oder verdrängt und dass der Wasserstoff sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoff vereinigt; beide Elemente, Natrium und Wasserstoff, vertauschen demnach ihre Functionen, dadurch wird aber aus dem Chlormetall eine freie Säure, HCl, und aus der freien Säure, H_2SO_4, ein neutrales Salz, Na_2SO_4.

Die wässerige Salzsäure wird im Grossen fabrikmässig und zwar als Nebenproduct bei der Darstellung der Soda aus Kochsalz gewonnen. Die erste Phase dieses Processes besteht nämlich darin, dass das Kochsalz durch Schwefelsäure in schwefelsaures Natron verwandelt wird; diese Zersetzung wird in grossen eisernen Pfannen vorgenommen, und die sich massenhaft entwickelnde Säure wird in geeignete Vorrichtungen, die wir bei der Sodafabrikation erwähnen werden, geleitet, wo sie von Wasser absorbirt wird. Das so erhaltene Product bildet die rohe käufliche Salzsäure, welche zu sehr geringen Preisen in den Handel gebracht wird; aus derselben kann, wenn sie arsenfrei ist, durch Destillation eine chemisch reine Säure gewonnen werden.

Anwendung. Die rohe Salzsäure wird in grossen Mengen zu verschiedenen technischen Zwecken, insbesondere zur Darstellung des Chlors und des Chlorkalkes, verbraucht; die chemisch reine Säure bildet einen Bestandtheil des Arzneischatzes. Sie wird bei den meisten Formen der Dyspepsie, bei typhoiden Fiebern, Scharlach etc. innerlich angewendet. Sie zählt zu den antipyretischen Heilmitteln.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Wenn man gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff mischt und das Gemenge dem zerstreuten Tageslichte aussetzt, so geht die Vereinigung zu Chlorwasserstoff ohne Explosion vor sich und das Volumen des Chlorwasserstoffgases ist genau so gross wie dasjenige, welches die Gase vor ihrer Vereinigung zeigten. Es findet sonach bei der Vereinigung keine Verdichtung oder Condensation statt. Erwärmt man ferner Kalium in einem gemessenen Volumen von Chlorwasserstoffgas, so verbindet sich das Chlor mit dem Kalium und das Volumen des rückständigen Wasserstoffgases beträgt genau die Hälfte des vorhanden gewesenen Chlorwasserstoffgases. Wird drittens Chlorwasserstoff durch Elektrolyse zerlegt, so ergiebt sich, dass derselbe in gleiche Raumtheile Chlor und Wasserstoff zerfällt. Diese drei Thatsachen führen demnach auf ein Resultat, welches wir also ausdrücken: 1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoff vereinigen sich ohne Condensation zu 2 Vol. Chlorwasserstoff oder das Volumen der Verbindung ist gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile.

Theoretische Ableitung derselben.

Bei der Synthese des Wasserdampfes haben wir erfahren, dass 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff sich vereinigen und dass das Product der Verbindung 2 Vol. Wassergas beträgt. Bei dieser Vereinigung findet also eine Condensation statt, welche gleich ist $^1/_3$ von der Summe der Volumina der elementaren Bestandtheile. Die Synthese des Chlorwasserstoffgases ergiebt uns aber ein entgegengesetztes Resultat: sie lehrt uns,

dass Chlor und Wasserstoff sich zu gleichen Raumtheilen vereinigen und dass das Volumen der entstandenen Verbindung gleich ist der Summe der Volumina der Bestandtheile; hier findet demnach keine Condensation statt. Beide sich offenbar widersprechenden Thatsachen werden jedoch durch die Seite 90 dargelegten Vorstellungen aus der gleichen Ursache abgeleitet und somit erklärt. Wir wollen diese Vorstellungen wiederum in Erinnerung bringen. Wir nehmen an: 1) Gleiche Volumina gasförmiger Stoffe enthalten bei gleichem Drucke und bei gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molecülen; 2) das Molecül eines Elementes ist die chemische Vereinigung von zwei gleichartigen, das Molecül einer Verbindung die chemische Vereinigung von mindestens zwei ungleichartigen Atomen. Somit enthalten gleiche Raumtheile von Chlor, Wasserstoff und Chlorwasserstoffgas eine gleiche Anzahl von Molecülen, die wir, da sie nicht bestimmt werden kann, gleich n setzen. Die Synthese des Chlorwasserstoffgases wird somit durch folgende Gleichung interpretirt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{1 Vol. Wasserst.}\\= n \text{ Mol.}}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{1 Vol. Chlor}\\= n \text{ Mol.}}} = \underbrace{2\,HCl}_{\substack{\text{2 Vol. Chlorwasserst.}\\= 2\,n \text{ Mol.}}}$$

Das Wesen des Vorganges besteht also darin, dass je 1 Mol. Wasserstoff mit je 1 Mol. Chlor sich in der Weise zersetzt, dass in ersteres 1 Atom Chlor ein- und dafür 1 Atom Wasserstoff austritt, welches seinerseits in dem Chlormolecül die Stelle des ausgetretenen Atoms Chlor einnimmt; so entstehen aus je 1 Mol. Chlor und je 1 Mol. Wasserstoff 2 Mol. Chlorwasserstoff oder, wie der Versuch unmittelbar darthut, es müssen aus je 1 Volumen Chlor und je 1 Volumen Wasserstoff 2 Volumina Chlorwasserstoff entstehen, worin die Anzahl der Molecüle gleich ist der Summe der Molecüle, die in 1 Volumen Chlor und 1 Volumen Wasserstoff zusammen enthalten sind, also gleich ist $n\,H_2 + n\,Cl_2$ Molecüle $= 2\,n\,HCl$ Molecüle.

Geschichtliches. Die Darstellung der wässerigen Salzsäure wird zuerst von Basilius Valentinus, der im 15. Jahrhundert lebte, gelehrt; seine Eigenschaften wurden von ebendemselben, dann von Libavius und Glauber studirt. Priestley sammelte zuerst das Chlorwasserstoffgas in reinem Zustande über Quecksilber auf; seine Zusammensetzung wurde durch Davy, 1810, dargelegt.

Chemische Technik und Experimente.

Zur Darstellung des Chlorwasserstoffgases im Kleinen benutzt man sehr zweckmässig die starke, rauchende, wässerige Salzsäure des Handels, welche beim Kochen reichlich Chlorwasserstoffgas entwickelt. Es dient dazu der in Fig. 71 (a. f. S.) abgebildete Apparat.

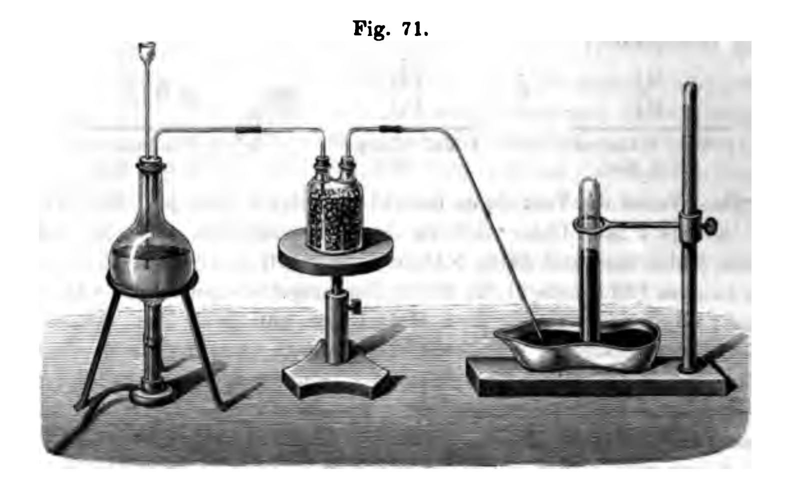
Darstellung von Chlorwasserstoff.

In dem mit einer Trichterröhre (durch welche die Säure eingegossen wird) versehenen Kolben befindet sich starke Salzsäure. Das sich beim Kochen daraus

entwickelnde Chlorwasserstoffgas gelangt in eine Flasche, welche mit von concentrirter Schwefelsäure durchtränkten Bimssteinstückchen gefüllt ist, giebt hier seine Feuchtigkeit vollständig ab und gelangt von da aus völlig trocken in die pneumatische Wanne, wo es über Quecksilber aufgefangen wird.

Benutzt man zur Darstellung des Chlorwasserstoffgases Kochsalz und Schwefelsäure, so ist es, um eine regelmässige Gasentwickelung zu bewirken und das starke Aufschäumen zu vermeiden, sehr zweckmässig, geschmolzenes Kochsalz und völlig concentrirte Schwefelsäure anzuwenden. Man schmilzt das Kochsalz in einem hessischen Tiegel, giesst es auf eine ebene Fläche und bringt es dann, in grössere Stücke zerschlagen, in das Entwickelungsgefäss; die Schwefelsäure wird durch ein bis auf den Boden gehendes Trichterrohr oder, besser noch, durch eine gebogene Sicherheitsröhre eingegossen. Will man das Gas rein aufsammeln, so muss man die ersten Partien desselben, welche die atmosphärische Luft des Apparates enthalten, von Wasser absorbiren lassen. Ob das Gas rein ist, erkennt man, indem man von Zeit zu Zeit eine Proberöhre voll Gas über Quecksilber aufhängt und diese umgekehrt in Wasser

Fig. 71.



senkt; das Gas ist rein, wenn es vom Wasser völlig absorbirt wird. Beim Auffangen des Gases über Quecksilber muss der aufsteigende Theil des Sicherheitsrohres viel länger sein als gewöhnlich, da sonst, wegen des starken Druckes der Quecksilbersäule in der pneumatischen Wanne, die eingegossene Säure aus dem Sicherheitsrohre wieder hinausgeschleudert wird.

Um wässerige Chlorwasserstoffsäure während der Vorlesung darzustellen, bedient man sich des in Fig. 72 abgebildeten Apparates. Man nimmt auf 1 Thl. geschmolzenen Kochsalzes 2 Thle. concentrirter Schwefelsäure, der man $^1/_3$ ihres Gewichtes Wasser zugesetzt hat. Die erste Absorptionsflasche hält die geringen mit übergerissenen Antheile der Schwefelsäure zurück. Wegen der Schwere des Gases und um zu grossen Druck zu vermeiden, brauchen die Gasleitungsröhren in die zu $^2/_3$ mit Wasser gefüllten, eigentlichen Absorptionsflaschen nur wenig einzutauchen. Durch die Absorption wird eine ansehnliche Menge Wärme frei; es ist deshalb zweckmässig, die Flaschen *E*, *D* in kaltes Wasser zu stellen. Um eine möglichst concentrirte Säure zu gewinnen, schlägt man auf je einen Gewichtstheil angewandten Kochsalzes einen Gewichtstheil

destillirten Wassers vor. Den einfachsten Entwickelungsapparat versinnlicht Fig. 73, der ohne Weiteres verständlich ist.

Experimente mit Chlorwasserstoffgas.

1. Das Gas verbreitet dicke Nebel an der Luft. Man füllt einen Cylinder mit Chlorwasserstoffgas und stellt ihn mit der offenen Mündung nach aufwärts.

Fig. 72.



Fig. 73.



2. Brennende Körper verlöschen darin.

3. Es röthet Lackmustinctur.

4. Es wird von Wasser mit der grössten Begierde absorbirt. Um diesen schönen Versuch anzustellen, füllt man einen Glascylinder über Quecksilber mit reinem, vollkommen luftfreiem Chlorwasserstoffgas, hebt ihn mittelst eines, mit Quecksilber gefüllten Schälchens aus der pneumatischen Wanne heraus und bringt ihn sammt dem Schälchen vorsichtig unter Wasser. Zieht man hierauf das Schälchen sammt dem Quecksilber weg, so stürzt das Wasser in den Cylinder wie in einen leeren Raum und füllt ihn im Augenblicke vollständig an. Die Gewalt ist so bedeutend, dass zuweilen der Cylinder zerschlagen wird; dies geschieht aber nur dann, wenn das Gas vollkommen rein war; eine einzige Luftblase ist hinreichend, die Gewalt des Stosses bedeutend zu schwächen. Jedenfalls ist es gut, um sich vor Verwundung zu schützen, den Cylinder mit einem Tuche zu umwickeln. Sehr elegant lässt sich dieser Versuch mittelst einer Vorrichtung ausführen, die bei den

Experimenten mit Ammoniak beschrieben werden wird (Fig. 131); die Modificationen, welche das Experiment erheischt, wenn es mit Chlorwasserstoff statt mit Ammoniak ausgeführt wird, bestehen darin, dass ersteres wegen seines höheren specifischen Gewichtes in einer aufrecht stehenden Flasche aufgefangen werden muss; ferner färbt man das Wasser im Gefässe *B* durch blaue Lackmustinctur und füllt die Trockenflasche mit von concentrirter Schwefelsäure durchtränkten Bimssteinstückchen.

Experimente mit Chlorwasserstoffgas.

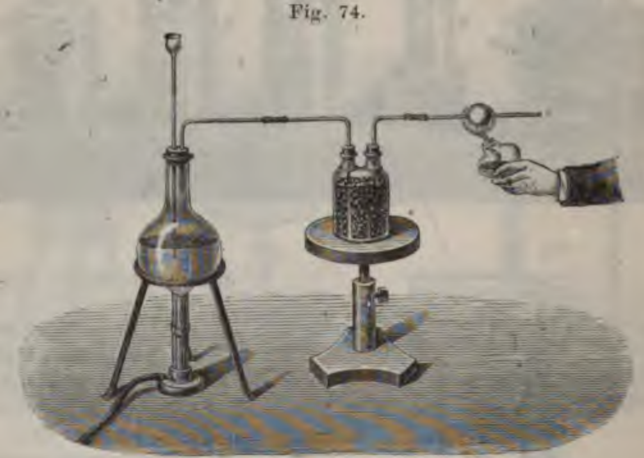
Die Experimente, welche die Bildung des Chlorwasserstoffs durch directe Vereinigung erläutern, wurden bereits beim Chlor angegeben.

Seine wichtigeren Zersetzungen versinnlichen nachstehende Experimente.

1. Bei der Auflösung von Metallen in Salzsäure wird Wasserstoffgas entwickelt; man stellt in ein mit Salzsäure zum Theil gefülltes Glas eine Zinkstange, welche sich unter heftigem Aufbrausen löst, und nähert dem Glase einen brennenden Körper, wodurch sich das entwickelte Wasserstoffgas entzündet.

2. Kalium verbrennt im Chlorwasserstoffgase unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Das Experiment wird in dem in Fig. 74 abgebildeten Apparate

Fig. 74.



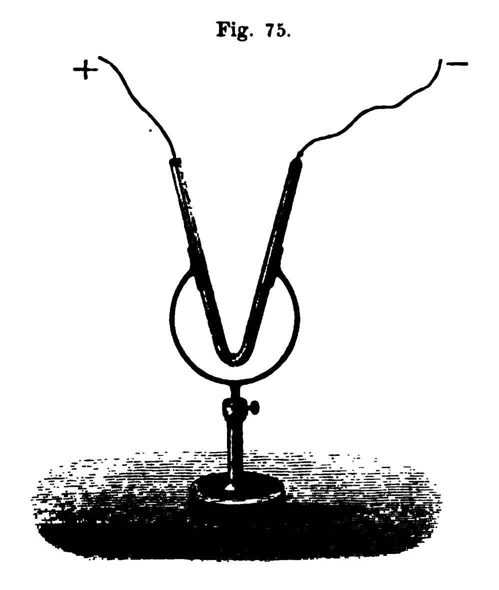
ausgeführt. Der mit einer Trichterröhre versehene Kolben enthält concentrirte Salzsäure, durch Erhitzen wird Chlorwasserstoffgas daraus entwickelt, welches auf die bereits erwähnte (S. 128) Art getrocknet wird; in der Kugelröhre befindet sich ein Stückchen Kalium. Wenn durch den Chlorwasserstoffstrom sämmtliche atmosphärische Luft ausgetrieben ist, erhitzt man das Kalium zum Schmelzen, es überzieht sich mit einer weissen Salzkruste und entzündet sich schliesslich; an der Mündung der Kugelröhre, welche man am besten in eine offene Spitze ausgezogen hat, tritt Wasserstoff aus, der angezündet wird. Das Kalium hat das Chlor des Chlorwasserstoffes sich angeeignet und den Wasserstoff in Freiheit gesetzt.

3. Chlorwasserstoffgas zerfällt durch Elektrolyse in Chlor und Wasserstoffgas. Trefflich eignet sich zu dieser Demonstration der von A. W. Hofmann beschriebene Apparat Fig. 75. Der eine Schenkel der V-förmig gebogenen, auf einem Stativ befindlichen Glasröhre ist offen, der andere geschlossen und mit einem in das Glas eingeschmolzenen Platindraht versehen, dessen unteres

Ende in der Nähe des Bugs eine Platinplatte trägt. In diese Röhre giesst man durch Indigolösung blau gefärbte Salzsäure (von 1,1 specif. Gew.), so dass der geschlossene Schenkel seiner ganzen Länge nach, der offene zur Hälfte gefüllt ist. Nun verbindet man den aus dem geschlossenen Ende hervorragenden Platindraht mit dem negativen Pole der aus 2 bis 4 Grove'schen oder Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie und bewirkt die Schliessung des Stromes, indem man den positiven Pol der Batterie gleichfalls mit einem in einer Platinplatte endigenden Platindraht in Verbindung setzt und diesen in den offenen Schenkel eintaucht. Am negativen Pole entwickelt sich alsbald reichlich Wasserstoffgas, welches die blaue Färbung der Flüssigkeit unverändert lässt, während am positiven Pole nur wenige Gasbläschen aufsteigen, hier aber die blaue Flüssigkeit durch die bleichende Wirkung des auch durch den Geruch wahrnehmbaren Chlors rasch entfärbt wird.

Sobald sich in dem geschlossenen Schenkel eine hinreichende Menge von Wasserstoffgas angesammelt hat (8 bis 10 Minuten sind in der Regel hinreichend), unterbricht man den Strom und lässt das Gas in den offenen, nunmehr ganz mit Wasser aufgefüllten und mit dem Daumen geschlossenen Schenkel übertreten; nähert man einen brennenden Körper, so verbrennt es unter schwacher Verpuffung. Man wiederholt hierauf den Versuch in umgekehrter Weise; es wird der positive Pol mit dem geschlossenen, der negative mit dem offenen Schenkel in Verbindung gesetzt. Sogleich beobachtet man eine reichliche Wasserstoffentwickelung aus der offenen Mündung, während sich die Flüssigkeit in dem geschlossenen Schenkel alsbald entfärbt. Allmählich wird die Gasentwickelung reichlicher und es füllt sich der geschlossene Schenkel mit grünlichgelbem Chlorgase. Der Strom wird nun unterbrochen und das Gas in den offenen Schenkel übergeführt. Bei Annäherung eines Lichtes erweist es sich als unentzündlich und giebt sich als Chlorgas auch durch den Geruch zu erkennen.

Fig. 75.



Ein Apparat zur Elektrolyse der Salzsäure, um die Thatsache zu versinnlichen, dass dabei gleiche Volumina Wasserstoffgas und Chlorgas auftreten, ist gleichfalls von A. W. Hofmann construirt worden und findet sich in seiner „Einleitung in die moderne Chemie“, fünfte Auflage, S. 71 und 72 beschrieben und abgebildet.

Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Das Chlor verbindet sich bei Gegenwart basischer Oxyde mit Sauerstoff in fünf Verhältnissen. Einige dieser Verbindungen sind als Anhydride bekannt, andere existiren nur in Verbindung mit Basen als Salze, oder in Verbindung mit den Elementen des Wassers als Säurehydrate. In seinen Oxyden tritt das Chlor als ein-, drei-, vier-, fünf- und siebenwerthiges Element auf.

Nomenclatur der Chlorsauerstoffverbindungen.

Die Anhydride bezeichnen wir nach der relativen Menge ihres Sauerstoffgehaltes; wir gehen hierbei von der untersten Oxydationsstufe aus und benennen diese als Chlormonoxyd; bei den höheren Oxydationsstufen beträgt der Sauerstoffgehalt das Drei-, beziehentlich Vierfache von dem des Monoxyds. Demgemäss bezeichnen wir die höheren Oxydationsstufen als Chlortrioxyd und Chlortetroxyd. Wir haben also:

Cl_2O Chlormonoxyd, Anhydrid der unterchlorigen Säure
Cl_2O_3 Chlortrioxyd, „ „ chlorigen „
ClO_2 Chlortetroxyd.

Die Hydrate dieser Verbindungen, die Oxychlorwasserstoffsäuren, sind zum Theil hypothetisch, d. h. sie existiren für sich nicht und ihre Zusammensetzung ist aus der Zusammensetzung der entsprechenden Salze abgeleitet; wir supponiren sie, um die Constitution der letzteren in Uebereinstimmung mit der Theorie der Säuren überhaupt zu bringen. Ihre Formeln und Bezeichnungen sind nachstehende:

$HClO$ = Unterchlorige Säure; hypothetisch
$HClO_2$ = Chlorige „ „
$HClO_3$ = Chlorsäure
$HClO_4$ = Ueberchlorsäure.

Keine dieser Verbindungen kann durch directe Vereinigung ihrer Elemente erzeugt werden, immer ist die Gegenwart basischer Oxyde nothwendig. In allen ist die Affinität des Sauerstoffs insofern eine schwache, als diese Säuren durch äussere Anlässe, durch Erschütterung und durch Einfluss des Lichtes und der Wärme, sehr leicht in ihre Elemente zerfallen, zum Theil erfolgt dies unter Explosion.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Sauerstoffsäuren des Chlors ist die Chlorsäure, mit deren Beschreibung wir daher beginnen.

Chlorsäure.

$HClO_3$ — Empirische Formel.

$HO\overset{v}{Cl}O_2$ — Rationelle Formel.

Moleculargewicht: 84,5 **Proc. Zusammensetzung:** Chlor 42,01, Sauerstoff 56,80, Wasserstoff 1,19.

Die Chlorsäure, so wie man sie als sogenanntes Hydrat in Lösungen kennt, stellt eine syrupdicke, sehr saure Flüssigkeit von schwach gelblicher Farbe dar, welche nahezu geruchlos ist. Blaues Lackmus wird anfangs dadurch geröthet, dann aber vollständig gebleicht. Giesst man einige Tropfen der concentrirten Säure auf Leinwand oder ein Stück Papier und trocknet dasselbe bei gelinder Wärme, so entzünden sich die benetzten Stellen und verbrennen unter Funkensprühen. Wird die Chlorsäure für sich erwärmt, so zerfällt sie in Ueberchlorsäure, die in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und in chlorige Säure, welche entweder als gelbes Gas entweicht oder, bei höherer Temperatur namentlich, noch weiter in Chlor und Sauerstoff zerlegt wird.

Eigenschaften.

Durch Chlorwasserstoffsäure wird die Chlorsäure in Wasser und Chlorgas zerlegt:

$$HClO_3 + 5\,HCl = 3\,H_2O + 6\,Cl.$$

Die Chlorsäure ist eine wohlcharakterisirte Säure und bildet mit Basen die chlorsauren Salze oder Chlorate. Werden dieselben für sich erhitzt, so zerfallen sie zunächst in Chlormetalle und überchlorsaure Salze, endgültig aber in Chlormetalle und Sauerstoffgas. Hierauf beruht eine vortheilhafte Darstellung des Sauerstoffgases (vergl. S. 35, 46).

Chlorsaure Salze.

Das wichtigste chlorsaure Salz ist das chlorsaure Kali, $KClO_3$; es wird erhalten, indem man in heisse concentrirte Kalilauge Chlor einleitet. Die Producte sind chlorsaures Kali, Chlorkalium und Wasser; ersteres krystallisirt wegen seiner geringeren Löslichkeit beim Erkalten aus. Der Process verläuft im Sinne folgender Gleichung:

Chlorsaures Kali.

$$\underbrace{6\,KOH}_{\text{Kaliumhydroxyd}} + 6\,Cl = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O.$$

Die chlorsauren Salze sind im Allgemeinen dadurch charakterisirt, dass sie ihren Sauerstoff an oxydable Körper sehr leicht abgeben; werden dieselben mit brennbaren Körpern gemengt und erwärmt, oder zusammengerieben, gestossen und geschlagen, z. B. mit Kohle, Schwefel, Phosphor, leicht oxydirbaren Metallen, Zucker oder anderen organischen Substanzen, so verbrennen sie diese unter heftiger Detonation. Chlorsaure Salze, auf glühende Kohlen geworfen, bewirken glänzende Verbrennung derselben; lässt man auf ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Zucker

Explosiver Charakter der Chlorate.

einen Tropfen Schwefelsäure fallen, so tritt Verbrennung des letzteren ein. Chlorsaures Kali, mit Schwefel in einer erwärmten Reibschale zusammengerieben, bewirkt peitschenknallähnliche Detonationen. Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dass die chlorsauren Salze sehr explosive Substanzen sind, bei deren Handhabung die grösste Vorsicht beobachtet werden muss. Vor Allem muss man sich hüten, chlorsaure Salze mit brennbaren organischen Substanzen zusammenzureiben oder zu erwärmen.

Darstellung.

Darstellung. Die Chlorsäure wird gewöhnlich aus dem chlorsauren Kali dargestellt; man versetzt die wässerige Lösung dieses Salzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure; hierdurch wird das Kalium an letztere gebunden und als gallertartiges Kieselfluorkalium abgeschieden; die Chlorsäure ist in der Flüssigkeit gelöst und wird durch Verdunsten im luftverdünnten Raume concentrirt. Man kann zur Darstellung auch den chlorsauren Baryt wählen; derselbe wird durch reine verdünnte Schwefelsäure zersetzt:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = 2HClO_3 + BaSO_4.$$

Constitution.

Constitution. Die Chlorsäure ist eine einbasische Säure, d. h. sie enthält 1 Atom Wasserstoff, der bei der Salzbildung durch Metalle vertreten wird. Um ihre Constitution zu deuten, nehmen wir an, dass das Chlor darin als fünfwerthiges Element fungirt; 2 Atome Sauerstoff sind mit demselben unmittelbar verbunden und bilden das einwerthige elektronegative Radical, ClO_2, das dritte Atom Sauerstoff bildet die Copula zwischen dem Wasserstoff oder, bei den Salzen, zwischen dem Metalle und dem Radicale ClO_2. Diese Auffassung versinnlichen wir durch die rationelle Formel $HO\overset{v}{Cl}O_2$.

Das Anhydrid der Chlorsäure ist nicht bekannt. Da die Anhydride einbasischer Säuren betrachtet werden können als = 2 Mol. Säure — 1 Mol. Wasser, in dem vorliegenden Falle also $2HClO_3 - H_2O = Cl_2O_5$, so würde dem Chlorsäureanhydrid, falls es zu existiren vermöchte, die Zusammensetzung Cl_2O_5 zukommen. Nach obiger Nomenclatur würden wir es als Chlorpentoxyd zu bezeichnen haben.

Ueberchlorsäure.

$HClO_4$	$HO\overset{VII}{Cl}O_3$
Empirische Formel.	Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 100,5 Proc. Zusammensetzung: Chlor 35,33, Sauerstoff 63,68, Wasserstoff 0,99.

Eigenschaften.

Die Ueberchlorsäure ist eine farblose, ölige, stark sauer schmeckende Flüssigkeit von 1,782 Volumgewicht bei + 15,5°; bei — 38° wird sie noch nicht fest. Ihr Dampf ist durchsichtig und farblos und bildet an

feuchter Luft dicke, weisse Nebel. Für sich erhitzt, färbt sie sich dunkler, beginnt bei 75° sich zu zersetzen und stösst bei 92° dicke, weisse Dämpfe aus; es entwickelt sich ein wie Unterchlorsäure riechendes Gas, und es destillirt eine kleine Menge wie Brom gefärbter, explosiver Flüssigkeit über; bei weiterem Erhitzen tritt Explosion ein. Mit Wasser zusammengebracht, verursacht die Säure Zischen, und das Gemisch erwärmt sich sehr stark. Auf Kohle, Aether und andere organische Substanzen gebracht, explodirt sie mit gresser Heftigkeit. Mit Alkohol mischt sie sich ohne Erwärmung, doch tritt auch hier zuweilen Explosion ein. Auf der Haut erzeugt sie sehr bösartige Wunden, welche erst nach Monaten heilen und Narben hinterlassen. Am Lichte färbt sie sich bald dunkler und zersetzt sich nach einigen Wochen von selbst unter Explosion; selbst im Dunkeln kann sie auf die Dauer nicht unzersetzt aufbewahrt werden.

Hydrate der Ueberchlorsäure.

Mit Wasser zusammengebracht, erwärmt sich die Ueberchlorsäure beträchtlich und bildet ein krystallisirendes Hydrat von der Zusammensetzung $HClO_4 + H_2O$; dasselbe ist viel beständiger, beim Erhitzen auf 110° zerfällt es in reine Ueberchlorsäure, welche überdestillirt und in eine wässerigere Säure, welche erst bei 203° siedet; sie kann als das zweite Hydrat der Ueberchlorsäure betrachtet werden, von der Zusammensetzung $HClO_4 + 2H_2O$; sie enthält 72,3 Proc. Ueberchlorsäure. Die krystallisirte Säure löst sich unter starker Erhitzung in Wasser, sie wirkt nicht so energisch auf organische Substanzen ein wie die reine Säure, entzündet aber, besonders im flüssigen Zustande, Holz und Papier.

Darstellung.

Darstellung. Man gewinnt die Ueberchlorsäure durch Destillation des überchlorsauren Kalis mit einem grossen Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure, oder, in ähnlicher Weise wie die Chlorsäure, durch Zersetzung des überchlorsauren Kalis durch Kieselfluorwasserstoffsäure. Das überchlorsaure Kali bildet so den Ausgangspunkt für die Gewinnung der Ueberchlorsäure; man erhält es, wenn man chlorsaures Kali so lange schmilzt, bis es dickflüssig wird, zu erstarren beginnt und bei gleichbleibender Temperatur nur noch wenig Sauerstoff entwickelt. Die geschmolzene Masse ist dann ein Gemenge von leicht löslichem Chlorkalium und schwer löslichem überchlorsaurem Kali; durch Auflösen und Krystallisirenlassen trennt man das überchlorsaure Kali vom Chlorkalium.

Constitution.

Constitution. Das Chlor fungirt in der Ueberchlorsäure als ein siebenwerthiges Element; von den vier Atomen Sauerstoff eines Molecüls der Verbindung sind drei unmittelbar mit dem Chlor verbunden und bilden das einwerthige Radical ClO_3; das vierte Atom Sauerstoff bildet das Bindeglied zwischen diesem Radical und dem Wasserstoff. Diese Auffassung drücken wir durch die rationelle Formel $HO\overset{VII}{Cl}O_3$ aus. Die Ueberchlorsäure ist eine einbasische Säure, weil sie ein Atom Wasser-

stoff enthält, welcher bei der Salzbildung durch Metalle vertreten wird. — Das Anhydrid der Ueberchlorsäure ist nicht bekannt; falls es zu existiren vermöchte, würde ihm, nach Analogie der Bildung der Anhydride einbasischer Säuren (vergl. S. 134), die Formel Cl_2O_7 beizulegen sein.

Die überchlorsauren Salze lassen sich durch ihr Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure von den chlorsauren Salzen leicht unterscheiden; bei Einwirkung der ersteren entwickeln sie nämlich kein Chlor und bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bildet sich nicht das explosive Chlortetroxyd (ClO_2).

Chlortetroxyd. Unterchlorsäureanhydrid. Chlorig-Chlorsäureanhydrid.

ClO_2

Empirische Formel.

Moleculargewicht 67,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 52,60, Sauerstoff 47,40 Gewthle.

Eigenschaften.

Das Chlortetroxyd bildet eine gelbrothe Flüssigkeit, welche bei + 9° bereits siedet und sich in ein schweres, dunkelgelbes Gas von eigenthümlichem, chlorartigem Geruch verwandelt, dessen Zusammensetzung nach seiner Dampfdichte (33,7) der Formel ClO_2 entspricht. Das Chlortetroxyd ist eine explosive Substanz, bei deren Handhabung die grösste Vorsicht geboten ist; schon bei gelinder Erwärmung (bis etwa auf 60°) explodirt es unter Feuererscheinung, wobei 2 Vol. des Gases in 2 Vol. Sauerstoff und 1 Vol. Chlorgas zerfallen. Aber auch das flüssige Tetroxyd explodirt mit grosser Gewalt, namentlich bei Gegenwart organischer Stoffe. Im Sonnenlichte zerfällt es allmählich in seine beiden Bestandtheile. Wasser absorbirt davon sein 20faches Volumen; die wässerige Lösung enthält aber dann chlorige und Chlorsäure. Das Chlortetroxyd zerfällt nämlich mit Wasser in diese beiden Säuren, welcher Vorgang durch die Formelgleichung

$$2\,ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$$

ausgedrückt wird. Mit Basen zusammengebracht, zerfällt es ebenfalls in chlorigsaure und chlorsaure Salze. Auf oxydirbare Körper, wie Schwefel, Phosphor und organische Stoffe, wirkt es sehr heftig ein und detonirt mit denselben.

Darstellung.

Darstellung. Chlortetroxyd wird durch vorsichtiges Erwärmen von chlorsaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure erhalten. Diese Operation ist aber sehr gefährlich, da durch Explosion des gebildeten Chlortetroxyds leicht der ganze Apparat zerschmettert werden kann.

Constitution.

Constitution. In der Formel des Chlortetroxyds, ClO_2, ist keine Ansicht über die Function der Sauerstoffatome ausgesprochen; es ist

eine empirische Formel, welche aus der Dampfdichte der Verbindung (33,7) abgeleitet worden ist. Wir nehmen an, dass das Chlor darin als vierwerthiges Element fungire, dessen vier Affinitäten durch die vier Affinitäten der zwei Atome Sauerstoff gebunden seien. Bei Zugrundelegung dieser Formel ist es nicht möglich, einen Unterschied in der Function der Sauerstoffatome anzunehmen.

Nach einer anderen Ansicht besitzt das Chlortetroxyd das doppelte Moleculargewicht, demnach die Formel Cl_2O_4. Nach dieser Auffassung ist es als ein gemischtes Anhydrid zu betrachten, welches das Radical der Chlorsäure ClO_2 und das der chlorigen Säure ClO enthält; beide einwerthigen Radicale würden durch das vierte Atom Sauerstoff zu einem Molecül vereinigt; diese Auffassung wird durch die Formel $\left.\begin{matrix}\overset{v}{Cl}O_2\\ \overset{III}{Cl}O\end{matrix}\right\}O$ ausgedrückt. Diese Ansicht entspricht sehr gut dem Verhalten des Chlortetroxyds zu Wasser; es zerfällt, wie wir oben gehört haben, mit demselben in chlorige und Chlorsäure: $\left.\begin{matrix}ClO_2\\ ClO\end{matrix}\right\}O + H_2O = HClO_2 + HClO_3$, aber andererseits wird ihr durch die Dampfdichte widersprochen; dieselbe wurde zu 33,7 gefunden und sie führt zu der Formel ClO_2. Um diesen Widerspruch zu beseitigen, hat man angenommen, dass das flüssige Chlortetroxyd beim Uebergange in den Gaszustand eine Dissociation in der Weise erfahre, dass das Molecül Cl_2O_4 in zwei Molecüle ClO_2 sich zerlege. Durch diese Annahme erscheint aber die principielle Bedeutung, welche für gewöhnlich der Bestimmung des Moleculargewichtes aus der Dampfdichte beigelegt wird, erschüttert. Und ehe man sich über diesen Punkt klar geworden sein wird, dürfte es angemessener erscheinen, die Frage nach der Constitution des Chlortetroxyds unentschieden zu lassen.

Chlortrioxyd. Chlorigsäureanhydrid.

Cl_2O_3 — Empirische Formel.

$\left.\begin{matrix}\overset{III}{Cl}O\\ \overset{III}{Cl}O\end{matrix}\right\}O$ — Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 119. Volumgewicht (Wasserstoff = 1) = 59,5. Volumgewicht (atmosph. Luft = 1): 4,123. Proc. Zusammensetzung: Chlor 59,63, Sauerstoff 40,37.

Unter gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen ist das Chlortrioxyd ein grüngelbes Gas von heftigem, chlorähnlichem Geruch und sehr nachtheiliger Einwirkung auf die Respirationsorgane. Es entfärbt Lackmuspapier und Indigolösung, wirkt überhaupt sehr energisch bleichend, ist viermal schwerer als atmosphärische Luft und ist in hohem

Eigenschaften.

Grade explosiv. Bis auf 57° erwärmt, zerfällt es unter Explosion in Chlor und Sauerstoffgas. Auch durch directes Sonnenlicht wird es rasch zersetzt, im zerstreuten Tageslichte erfolgt die Zersetzung langsamer. Mit brennbaren Körpern, überhaupt mit den meisten Metalloiden, namentlich mit Tellur und Arsen, explodirt es ebenfalls; durch Quecksilber wird das Gas zersetzt.

Bei — 18° wird das Chlortrioxyd zu einem rothbraunen, dünnflüssigen Liquidum verdichtet, welches wenige Grade über 0° siedet und durch mechanische Einflüsse mit Heftigkeit explodirt; eine gleiche Zersetzung erleidet es bei einer Temperatur von etwas über 50°.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Chlortrioxyd durch sehr gelindes Erwärmen eines Gemenges von chlorsaurem Kali, arseniger Säure und verdünnter Salpetersäure. Der Vorgang kann so gedeutet werden, dass die Salpetersäure die Chlorsäure aus dem chlorsauren Kali frei mache und dass die freie Chlorsäure durch die arsenige Säure zu Chlortrioxyd reducirt werde. Wir folgen dieser Auffassung und interpretiren den Vorgang durch folgende Gleichungen:

$$\text{I.}\quad 2KOClO_2 + \underbrace{2HONO_2}_{\text{Salpetersäure}} = 2HOClO_2 + 2KONO_2.$$

$$\text{II.}\quad 2HOClO_2 + \underbrace{As_2O_3}_{\text{Arsenige Säure}} = Cl_2O_3 + H_2O + \underbrace{As_2O_5}_{\text{Arsensäure}}.$$

Eine andere Deutung ist die, dass ein Theil der Salpetersäure die Chlorsäure frei mache, ein zweiter die arsenige Säure zu Arsensäure oxydire, wodurch dieser zweite zu salpetriger Säure reducirt werde. Diese salpetrige Säure reducire die Chlorsäure zu Chlortrioxyd und werde dadurch wieder zu Salpetersäure oxydirt.

Constitution.

Constitution. Wie die rationelle Formel es ausdrückt, kann das Chlorigsäureanhydrid als die Sauerstoffverbindung der beiden einwerthigen Radicale $\overset{III}{Cl}O$ aufgefasst werden: $\left.\begin{matrix}\overset{III}{Cl}O\\ \overset{III}{Cl}O\end{matrix}\right\}O$.

Chlorige Säure.

$HClO_2$ — Empirische Formel.

$HO\overset{III}{Cl}O$ — Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 88,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 51,82, Sauerstoff 46,72, Wasserstoff 1,46.

Eigenschaften.

Die chlorige Säure ist in reinem Zustande noch nicht dargestellt; die Zusammensetzung ihrer Salze entspricht der allgemeinen Formel $MOClO$, worin M ein einwerthiges Metall bedeutet. Wasser von + 8°

bis 10° löst mehr wie das achtfache Volumen von Chlorigsäureanhydriddampf auf; wir nehmen an, dass je 1 Mol. desselben sich die Elemente von je 1 Mol. Wasser aneigne und dabei in 2 Mol. chlorige Säure zerfalle:

$$Cl_2O_3 + H_2O = 2\,HClO_2.$$

Diese Auffassung gestattet uns, der Theorie der Sauerstoffsäuren entsprechend, die Salze von einer freien chlorigen, wenn auch hypothetischen, Säure abzuleiten.

Die wässerige Auflösung der chlorigen Säure schmeckt und wirkt ätzend, besitzt eine grüngelbe Farbe und wirkt energisch auf viele Metalle ein, die zum Theil in Chlormetalle, zum Theil in Oxyde verwandelt werden. Fein zertheilten Phosphor löst sie fast augenblicklich auf. Die concentrirte wässerige Lösung zersetzt Jodkalium unter Abscheidung von Jod und beträchtlicher Erwärmung.

Mit Basen bildet die chlorige Säure die chlorigsauren Salze oder Chlorite. Von diesen ist das Bleisalz dadurch bemerkenswerth, dass es mit Schwefel gemengt, diesen beim Reiben entzündet. Grössere Quantitäten eines Gemenges von chlorigsaurem Blei und Schwefel, oder auch gewissen Schwefelmetallen, explodiren nach einiger Zeit von selbst mit grosser Gewalt.

Chlormonoxyd. Unterchlorigsäureanhydrid.

Cl_2O.

Moleculargewicht = 87. Volumgewicht (Wasserstoff = 1): 43,6. Volumgewicht (atmosphärische Luft = 1) 3,014 berechnet, 2,97 gefunden. Proc. Zusammensetzung: Chlor 81,59, Sauerstoff 18,41.

Das Chlormonoxyd ist eine dunkelrothe, schon bei + 20° siedende Flüssigkeit, welche sich bei dieser Temperatur in ein rothgelbes Gas verwandelt, welches, um wieder flüssig zu werden, bis unter — 30° abgekühlt werden muss.

Eigenschaften.

Der Dampf besitzt einen durchdringenden, chlorartigen Geruch und ist so explosiv, dass er schon durch die Wärme der Hand und in Berührung mit Kohle bei gewöhnlicher Temperatur unter Detonation in 2 Volumina Chlorgas und 1 Vol. Sauerstoff zerfällt. Mit den meisten brennbaren Körpern, wie Phosphor, Schwefel, Selen u. a. m., verpufft er ebenfalls. Im Sonnenlichte erfolgt die Zersetzung in Chlor und Sauerstoff langsam und ohne Explosion. Auch gepulverte Metalle verbrennen darin zuweilen mit Explosion. Chlorwasserstoffsäure setzt sich damit in Chlor und Wasser um:

$$Cl_2O + 2\,HCl = 4\,Cl + H_2O.$$

Organische Körper werden dadurch zerstört.

Darstellung.

Darstellung. Flüssiges Chlormonoxyd erhält man durch Einwirkung von Chlorgas auf Quecksilberoxyd bei niederer Temperatur und Verdichtung des entweichenden Gases durch starke Abkühlung mittelst einer Kältemischung. Es bildet sich Quecksilberchlorür und Unterchlorigsäureanhydrid. Die Einwirkung wird durch nachstehende Formelgleichung erläutert:

$$2\,HgO + 6\,Cl = 2\,HgCl + 2\,Cl_2O.$$

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Wie bereits oben bemerkt, zerfällt das Chlormonoxyd in der Wärme in 2 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Sauerstoffgas. Die Bildung des Chlormonoxyds aus Chlorgas und Sauerstoff interpretiren wir daher im Hinblick auf die Seite 90 und 126 dargelegten Grundsätze durch die Formelgleichung:

$$\underbrace{n \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{1 Vol. Chlor}\\ = \text{n Mol.}}} + \underbrace{n \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{1 Vol. Sauerstoff}\\ = \text{n Mol.}}} + \underbrace{n \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{1 Vol. Chlor}\\ = \text{n Mol.}}} = \underbrace{2\,n\,Cl\,O\,Cl}_{\substack{\text{2 Vol. Chlormonoxyd}\\ = \text{2 n Mol.}}}$$

Wir können demnach das Chlormonoxyd analog dem Wasser zusammengesetzt betrachten: an Stelle der zwei einwerthigen Wasserstoffatome fungiren die zwei gleichfalls einwerthigen Chloratome.

Kritische Bemerkung.

Die Structurchemiker stricter Observanz betrachten das Chlor in allen seinen Verbindungen als einwerthig und stellen, um die Constitution seiner höheren Oxydationsstufen zu deuten, verschiedene Secundärhypothesen, wie die der kettenförmigen Bindungsweise der Sauerstoffatome, ferner ungesättigter und deshalb wenig stabiler Verbindungen etc. auf. Liegt nun in der Einwerthigkeit des Chlors der eigentliche und Hauptcharakter desselben, so müsste das Chlormonoxyd in demselben Sinne als die „Normalsauerstoffverbindung" des Chlors aufgefasst werden wie die Chlorwasserstoffsäure als die „Normalwasserstoffverbindung". Dann wäre man aber berechtigt zu erwarten, dass das Chlormonoxyd eine ebenso stabile chemische Verbindung darstelle wie der Chlorwasserstoff. Jenes ist aber, wie aus den oben angegebenen Eigenschaften hervorgeht, eine ebenso leicht sich zersetzende Substanz wie fast alle übrigen Sauerstoffverbindungen des Chlors. Damit ist die hohe Unwahrscheinlichkeit der Annahme einer bloss einwerthigen Function des Chlors dargethan.

Unterchlorige Säure.

$HOCl$.

Die unter jenem Titel und jener Formel angegebene Verbindung ist nicht bekannt, auch sind reine Salze der Säure nicht dargestellt. Das Chlormonoxyd löst sich in grosser Menge in Wasser auf; wir nehmen an, dass

es sich mit Elementen des Wassers im Sinne der nachstehenden Gleichung umsetze:

$$\underbrace{Cl_2O}_{\text{Chlormonoxyd}} + H_2O = \underbrace{2HOCl}_{\text{Unterchlorige Säure}}$$

Eigenschaften.

Die wässerige Lösung der unterchlorigen Säure besitzt eine gelbe Farbe, einen penetranten, dem Chlor etwas ähnlichen Geruch, schmeckt und wirkt ätzend, färbt die Haut braun und erzeugt bei längerer Einwirkung auf letztere Geschwüre. Sie ist ein ausgezeichnetes Bleichmittel, indem sie organische Stoffe überhaupt und namentlich auch gefärbte durch Oxydation zerstört. Die sogenannten Bleichsalze verdanken ihr die Bleichkraft. In verdünntem Zustande lässt sie sich unzersetzt destilliren, in concentrirterem dagegen zersetzt sie sich schon im Dunkeln, schneller im Sonnenlichte, von selbst in Chlor und Chlorsäure oder chlorige Säure. Wässerige unterchlorige Säure und Salzsäure sehr kalt gemischt, geben zur Bildung von festem Chlorhydrat Veranlassung.

Darstellung.

Darstellung. Die wässerige unterchlorige Säure erhält man am einfachsten, indem man gepulvertes, in etwas Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche bringt und schüttelt. Es bilden sich, wie oben erwähnt, Quecksilberchlorür und unterchlorige Säure, die sich in Wasser auflöst und durch Decantation von dem unlöslichen Quecksilberchlorür getrennt wird.

Die unterchlorigsauren Salze oder Hypochlorite finden wegen ihrer ausgezeichneten Bleichkraft eine ausgedehnte technische Anwendung; sie werden durch Einwirkung von Chlorgas auf die entsprechenden Basen bei Gegenwart von Wasser erhalten. Das wichtigste und technisch am häufigsten verwendete Hypochlorit ist der sogenannte Bleichkalk ($CaCl_2O_2 + CaCl_2$), dessen Darstellung und Eigenschaften wir bei der Chemie der Kalksalze kennen lernen werden.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung der Chlorsäure.

Zur Darstellung der Chlorsäure versetzt man eine Lösung von chlorsaurem Kali mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure; dadurch wird alles Kalium als Fluorkieselkalium gefällt, die Chlorsäure und überschüssige Kieselfluorwasserstoffsäure bleiben in Lösung. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit Barytwasser, indem man letzteres bis zur alkalischen Reaction zusetzt, wobei abermals ein Niederschlag entsteht, weil die noch in Lösung befindliche Kieselfluorwasserstoffsäure als unlösliches Kieselfluorbaryum abgeschieden wird, während das gebildete chlorsaure Baryum in Lösung bleibt. Man filtrirt und verdampft das Filtrat bis zum Auskrystallisiren des chlorsauren Baryums. Letzteres löst man wieder in Wasser auf, und versetzt die wässerige Lösung so lange vorsichtig mit Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Hierauf filtrirt man den gefällten schwefelsauren Baryt ab, und concentrirt die Auflösung der nun reinen Chlorsäure unter dem Recipienten der Luftpumpe bis zur Syrupconsistenz.

Darstellung der Ueberchlorsäure.

Die Ueberchlorsäure erhält man am besten durch Destillation von 1 Thl. überchlorsaurem Kali mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure, bis die übergehenden Tropfen in der Vorlage nicht mehr erstarren. Bei vorsichtigem Erhitzen der erhaltenen Krystalle von krystallisirter Ueberchlorsäure in einer Retorte tritt bei 110⁰ Zersetzung ein, es bleibt eine wässerige Säure zurück und farbloses reines Ueberchlorsäurehydrat geht über.

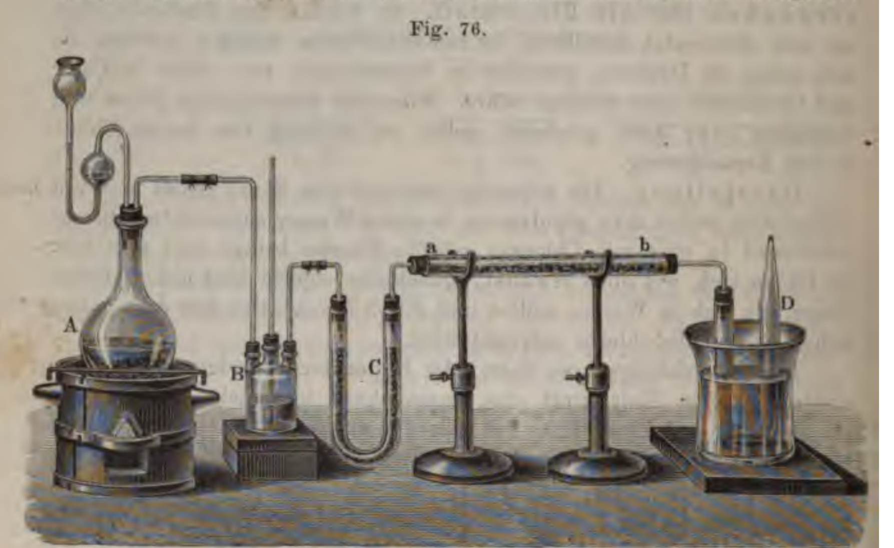
Die krystallisirte Ueberchlorsäure erhält man am leichtesten rein, wenn man das reine Ueberchlorsäurehydrat vorsichtig mit so viel Wasser mischt, dass die Mischung beim Erkalten zu Krystallen erstarrt.

Darstellung von Cl_2O.

Zur Darstellung des liquiden Unterchlorigsäureanhydrids dient der Apparat Fig. 76.

Man füllt die Röhre *ab* mit gelbem Quecksilberoxyd, das zuvor auf 300 bis 400⁰ erhitzt wurde, und lässt, nachdem man an dieselbe ein U-förmiges, in

Fig. 76.



einer Kältemischung stehendes Verdichtungsrohr *D* angefügt und das Rohr *ab* selbst mit Eis umgeben hat, einen langsamen Strom von Chlorgas durchstreichen. In *D* sammelt sich das flüssige Chlormonoxyd an, aber nur, wenn jede Temperaturerhöhung aufs Sorgfältigste vermieden wird, da es sich sonst vollständig zersetzen würde. *A* ist das Chlorentwickelungsgefäss, *B* eine Waschflasche, *C* ein Chlorcalciumrohr. Da der Process während des ganzen Verlaufs aufmerksam überwacht werden muss, so eignet sich die Darstellung des Unterchlorigsäureanhydrids zu keinem Vorlesungsversuche.

Der einfachsten Methode der Darstellung der wässerigen Lösung der unterchlorigen Säure wurde bereits im Texte Erwähnung gethan.

Darstellung der chlorigen Säure.

Die bequemste Methode der Darstellung der in Wasser gelösten chlorigen Säure ist folgende: Man löst in gelinder Wärme 10 Thle. reines Benzol in 100 Thln. Schwefelsäurehydrat, verdünnt mit 10 Thln. Wasser, bringt dazu nach dem Erkalten 12 Thle. geriebenes, reines chlorsaures Kali und leitet das sich entwickelnde Gas in Wasser. Die Entwickelung beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur, man erwärmt aber bis gegen + 50⁰. Um das Chlorig-

säureanhydrid liquid zu erhalten, leitet man das gewaschene Gas in eine in einem Kältegemisch von Eis und Kochsalz stehende lange Glasröhre. Beim Verdunsten liefert das liquide Anhydrid chlorigsaures Gas. Auch die Darstellung dieses Anhydrids eignet sich wegen der leichten Zersetzbarkeit nicht für Vorlesungsversuche.

Die grösste Vorsicht verlangt jedoch die Gewinnung des Chlortetroxyds. Man bringt geschmolzenes, gröblich zerstossenes chlorsaures Kali in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, giesst concentrirte Schwefelsäure darauf und fügt ein Gasleitungsrohr an, welches man bis auf den Boden einer gut ausgetrockneten kleinen Flasche gehen lässt. Die Röhre wird hierauf im Wasserbade langsam mit der Vorsicht erwärmt, dass die Mischung in der Röhre über das Niveau des Wassers im Wasserbade reicht, weil sonst das Gas explodiren könnte. Dadurch, dass man die Flasche in eine Kältemischung bringt, verdichtet man das Chlortetroxyd. — Nach Jaquelain soll man ganz ohne Gefahr Chlortetroxyd erhalten, indem man in einen Kolben mit geradem und langem Halse 60 g chlorsaures Kali bringt und ein Gemisch aus gleichen Raumtheilen reiner Schwefelsäure und Wasser darauf giesst, so dass der Kolben bis zur Hälfte seines Halses gefüllt ist. Man erwärmt bis 70° und leitet das Gas, um es zu trocknen, durch Chlorcalciumröhren und von da entweder in kleine Flaschen oder in Wasser, wobei es aber theilweise zersetzt wird.

Darstellung des Chlortetroxyds.

Es mag hier ein- für allemal bemerkt sein, dass es minder Geübten dringend abzurathen ist, sich mit der Darstellung der Sauerstoffverbindungen des Chlors, welche explosiver Natur sind, zu befassen, da nur mit der Ausführung chemischer Operationen Vertraute jene Sicherheit und jene Umsicht in der Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln besitzen werden, welche allein Abwendung von Gefahr einigermaassen zu gewährleisten im Stande ist.

Der heftigen explosiven Wirkungen halber erscheint es angemessen, das Experimentiren mit diesen Verbindungen möglichst einzuschränken; zur Erläuterung der Wirkungen dürften folgende Experimente genügen.

Explosive Wirkungen der Chlorsauerstoffverbindungen.

1. Man reibt einige Decigramm chlorsaures Kali mit Schwefelblumen in einer erwärmten Reibschale tüchtig zusammen; es erfolgen peitschenknallähnliche Explosionen, die bei zu grosser Menge der Substanzen leicht so heftig werden können, dass die Reibschale zertrümmert wird. Soll das Experiment sicher gelingen, so müssen Reibschale und die Substanzen trocken sein, und die Reibschale muss einen unglasirten Boden besitzen.

2. Man bringt einige Kryställchen von chlorsaurem Kali mit etwas Schwefel vermengt auf eine harte Unterlage, etwa einen Ambos oder einen verkehrt gestellten Metallmörser und schlägt mit dem Hammer darauf, wobei ebenfalls ein starker Knall erfolgt.

3. Man mengt gepulvertes chlorsaures Kali mit Schwefelblumen und gepulverter Holzkohle, wobei man sehr vorsichtig zu Werke gehen muss, damit durch die Reibung keine Explosion stattfindet und nähert dem in ein Schälchen gebrachten Gemenge eine Flamme: es erfolgt eine glänzende Verbrennung.

4. Eine solche erfolgt auch, wenn man 1 bis 2 dcg zerriebenes chlorsaures Kali mit etwas Zucker mengt, und zwar, wenn man sehr vorsichtig sein will, durch blosses Zerrühren mit dem Finger oder einer Federfahne auf Papier, das Gemenge in ein Schälchen bringt und nun einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure mittelst eines Glasstabes auf das Gemisch fallen lässt.

5. Eine schiesspulverartige Mischung erhält man durch Vermengen von 28 Thln. gelbem Blutlaugensalz, 23 Thln. weissem Rohrzucker und 49 Thln. chlorsaurem Kali (weisses Schiesspulver.) Sie brennt in Berührung mit einem brennenden Körper wie Schiesspulver ab.

6. Man schüttet etwa $7^1/_2$ g krystallisirtes chlorsaures Kali in ein tiefes, mit Wasser angefülltes Glas, mischt dann einige Stückchen Phosphor zum Salze und lässt hierauf aus einer Pipette, oder einer Trichterröhre, oder einem Stechheber mit enger Ausflussöffnung Schwefelsäure zu dem Salze fliessen (Fig. 77). Unter leichten Erschütterungen entwickelt sich ein grüngelbes Gas, welches sich in Wasser sogleich auflöst und in dem Momente seiner Entwickelung den Phosphor entzündet, der daher unter Wasser mit glänzendem Lichte verbrennt. In diesem und dem unter 4. vorgeführtem Versuche ist es das durch die Schwefelsäure aus dem chlorsauren Kali entwickelte Chlortetroxyd, welches hier den Phosphor und dort den Zucker verbrennt.

Fig. 77.



7. Uebergiesst man trockenes chlorsaures Kali in einer Probierröhre mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich unter sehr heftiger Einwirkung ein gelbes Gas, welches Chlortetroxyd ist und häufig von selbst explodirt. Auch dieser Versuch erfordert sehr grosse Vorsicht, da die Schwefelsäure dabei herausgeschleudert wird.

B r o m.

Symbol Br.

Atomgewicht = 80 (genauer 79,75); Moleculargewicht Br_2 = 160. Volumgewicht des Dampfes (Wasserstoff = 1): 80. Volumgewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1): 5,542 (berechnet), 5,39 (gefunden). Volumgewicht des flüssigen bei 0^0, 3,1872 (Wasser = 1). Ein-, drei-, fünf- und siebenwerthig.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Brom ist eine tief rothbraune, in dicken Schichten fast schwarz, in sehr dünnen Schichten und bei durchfallendem Lichte hyacinthroth erscheinende Flüssigkeit von sehr unangenehmem, chlorähnlichem Geruche, scharfem, schrumpfendem Geschmacke und sehr ätzenden Eigenschaften. Es kann alle drei Aggregatzustände annehmen: bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, wird es bei — $24,5^0$ starr und verwandelt sich in eine dunkle, rothbraune, metallglänzende, blätterigkrystallinische Masse, bei + $59,5^0$ siedet es und bildet einen gelbrothen, schweren Dampf. Auch bei gewöhnlicher Temperatur besitzt es eine sehr bedeutende Dampftension: lässt man wenige Tropfen in einen geräumigen Kolben fallen, so erfüllt sich dieser mit gelbrothem Dampf.

Brom ist ein heftiges Gift; sein Dampf wirkt eingeathmet ähnlich dem Chlor, nur etwas schwächer. Es wirkt ferner energisch zersetzend auf die meisten organischen Substanzen und besitzt auch bleichende Eigenschaften. In diesen Wirkungen verhält sich das Brom ganz analog

dem Chlor, mit dem es überhaupt in seinem ganzen Verhalten die grösste Aehnlichkeit hat: wie dieses besitzt es eine grosse Verwandtschaft zu Wasserstoff, welchen es den organischen Substanzen entzieht und damit Bromwasserstoffsäure bildet, auch wird in den meisten Fällen der entzogene Wasserstoff durch Brom ersetzt; auf diese Weise entstehen Substitutionsproducte des Broms, welche an Stelle der entzogenen Wasserstoffatome eine gleiche Anzahl Bromatome enthalten (vergl. beim Chlor Seite 110).

In Wasser ist das Brom ziemlich schwer löslich; 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 3,2 Thle. Brom auf; die Lösung ist gelbbraun und wird am Lichte unter Bildung von Bromwasserstoff und freiem Sauerstoff, ganz analog dem Chlorwasser, zersetzt. Auf dieses Verhalten sind die oxydirenden Wirkungen des Broms zurückzuführen. Mit Wasser bildet es gleichfalls bei einer Temperatur unter 4° ein krystallinisches Hydrat, welches eine rothe Farbe besitzt; dasselbe wird erst bei + 15° bis 20° zersetzt und ist sonach beständiger wie das Chlorhydrat; seine Zusammensetzung ist $Br_2 + 10 H_2O$.

Gegen Metalle und Metalloide verhält sich das Brom wiederum wie das Chlor, nur ist zu erwähnen, dass seine Affinitäten im Allgemeinen schwächer sind, wie die des letzteren, so dass Brom aus den Brommetallen und der Bromwasserstoffsäure durch Chlor ausgetrieben wird.

Erkennung.

Mit Stärkemehl bildet es eine orangerothe Verbindung, die zur Erkennung des Broms benutzt wird. Von Alkohol und Aether wird es leichter aufgelöst als von Wasser; schüttelt man eine schwache wässerige Lösung des Broms mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, so wird das Brom dem Wasser entzogen und löst sich mit orangerother Farbe in den genannten Stoffen; auch dieses Verhalten kann zur Nachweisung des Broms benutzt werden.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Brom gehört zu den selteneren Elementen unserer Erde. Frei findet es sich in der Natur so wenig wie das Chlor; aber an gewisse Metalle gebunden, und meist Chlor und auch Jod begleitend, im Meerwasser, in allen Soolquellen, in gewissen Mineralquellen, namentlich in nicht unerheblicher Menge in der Adelheidsquelle in Oberbayern, in der Salzsoole von Kreuznach, Schönebeck, Kissingen etc.; besonders reich an Bromverbindungen ist das Wasser des Todten Meeres. Brom ist ferner im englischen Steinsalze, in einem mexikanischen Silbererze, in den meisten Seepflanzen und Seethieren und in den Steinkohlen gefunden worden. Das meiste Brom erzeugt in Deutschland gegenwärtig Stassfurt. Sehr bedeutende Mengen werden in Nordamerika producirt.

Darstellung.

Darstellung. Man kann Brom in ganz analoger Weise wie das Chlor gewinnen, nämlich durch Erwärmung eines Gemisches von Bromnatrium, Mangansuperoxyd und Schwefelsäure. Der Vorgang ist hierbei genau derselbe, wie jener bei der Darstellung des Chlors aus Mangansuperoxyd, Chlornatrium und Schwefelsäure:

$$2 NaBr + MnO_2 + 2 H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + Br_2 + 2 H_2O.$$

Im Grossen wird es direct aus den Mutterlaugen gewisser Salinen — Mutterlauge heisst man die Flüssigkeit, welche nach dem Auskrystallisiren des Kochsalzes aus der Salzsoole zurückbleibt — durch Erwärmen derselben mit Braunstein und Schwefelsäure, und Verdichtung des übergehenden Broms in passenden Vorlagen gewonnen. Das Brom des Handels ist meist chlor- und jodhaltig.

Anwendung.

Anwendung. Wegen seiner Flüchtigkeit hat man das Brom zum Desinficiren von Räumen vorgeschlagen. Sehr empfohlen wird es bei Rachen- und puerperaler Diphtherie; nachgewiesen ist, dass es auf niedere Organismen sehr giftig wirkt.

Geschichtliches. Das Brom wurde 1826 von Balard in Montpellier im Wasser des Mittelländischen Meeres entdeckt; er ertheilte ihm wegen seines übeln Geruches den Namen Brom (von βρῶμος, Gestank). Einige Zeit vorher hatte Liebig, als er Kreuznacher Mutterlauge mit Chlor sättigte, das Auftreten eines Körpers beobachtet, welcher Stärke orangeroth färbte; derselbe besass die äusseren Eigenschaften von Chlorjod, stimmte aber in vielen Reactionen mit dieser Verbindung nicht überein; alle Abweichungen erklärte sich Liebig ganz befriedigend: er machte sich, wie er selbst sagte, eine Theorie darüber. Einige Monate darauf erhielt Liebig die schöne Arbeit Balard's; Liebig war im Stande den nämlichen Tag eine Reihe von Versuchen über das Verhalten des Broms zu Eisen, Platin und Kohle bekannt zu machen; denn Balard's Brom stand in seinem Laboratorium als flüssiges Chlorjod signirt. Seit dieser Zeit machte Liebig keine Theorien mehr, wenn sie durch unzweifelhafte Versuche nicht bewiesen und gestützt werden konnten. Liebig pflegte, wenn er diese interessante Geschichte mit trefflichem Humor zum Besten gab, zu versichern, dass er dabei nicht schlecht gefahren sei. Wir lernen daraus, dass Theorien, soweit sie der begriffliche Ausdruck von Thatsachen sind, ein treffliches Mittel bilden, um unseren Erfahrungen logische Einheit und Bestimmtheit zu geben; dass sie aber uns bloss betrügen, soweit jenes nicht der Fall ist.

Verbindungen des Broms.

Dieselben sind im Ganzen weniger studirt, als die Chlorverbindungen. So weit man sie kennt, besitzen sie denselben Typus der Zusammensetzung wie letztere, und auch in ihren Eigenschaften so grosse Aehnlichkeit, dass sie äusserlich oft gar nicht von einander zu unterscheiden sind. Auch sind die Verbindungen des Chlors und Broms isomorph.

Bromwasserstoff.

Syn. Bromwasserstoffsäure.

H Br.

Moleculargewicht = 81. Volumgewicht (Wasserstoff = 1): 40,5. Volumgewicht (atmosph. Luft = 1): 2,806 (berechnet), 2,731 (gefunden). Proc. Zusammensetzung: Brom 98,74. Wasserstoff 1,26.

Eigenschaften.

Die Eigenschaften der Bromwasserstoffsäure sind die der Chlorwasserstoffsäure. So wie letztere, ist sie ein farbloses, stechend riechendes, Lackmuspapier röthendes, an der Luft dicke weisse Nebel verbreitendes Gas, welches bei — 73° liquid wird und bei — 87° zu einer krystallinischen Masse erstarrt. In Wasser ist es in reichlicher Menge löslich; die wässerige Lösung ist in allen ihren Eigenschaften ähnlich der wässerigen Salzsäure, raucht an der Luft, schmeckt und reagirt stark sauer. Eine bei 126° kochende Säure zeigt ein Volumgewicht von 1,486 und enthält ungefähr 47 Proc. Bromwasserstoff, doch ist ihr Gehalt von der Grösse des Druckes abhängig.

Mit Metallen und Metalloxyden setzt sie sich genau so um, wie die Chlorwasserstoffsäure, so dass alles hierüber dort Gesagte auch auf die Bromwasserstoffsäure Anwendung findet. Chlor scheidet aus der Bromwasserstoffsäure das Brom ab, indem Chlorwasserstoff entsteht.

Darstellung.

Darstellung. Man kann reine Bromwasserstoffsäure nicht in ähnlicher Weise wie die Chlorwasserstoffsäure durch Erwärmen eines Gemenges von Bromnatrium und concentrirter Schwefelsäure erhalten, weil letztere auf die entstehende Bromwasserstoffsäure zersetzend einwirkt, indem sich Wasser, Brom und schweflige Säure bilden. Reines Bromwasserstoffgas erhält man durch Behandlung von Phosphorbromür, PBr_3, mit Wasser, wobei phosphorige Säure und Bromwasserstoffgas entstehen, nach folgender Formelgleichung:

$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr.$$

Die wässerige Bromwasserstoffsäure erhält man am einfachsten durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Wasser, in welchem Brom vertheilt ist:

$$\underbrace{H_2S}_{\text{Schwefelwasserstoff}} + 2Br = 2HBr + S.$$

Hierbei wird demnach Schwefel ausgeschieden und Bromwasserstoffsäure gebildet, die sich in dem vorhandenen Wasser auflöst. Auch bei der Einwirkung von schwefligsaurem Natron auf Brom bei Gegenwart von Wasser wird Bromwasserstoff gebildet:

$$Na_2SO_3 + H_2O + 2Br = 2HBr + Na_2SO_4.$$

Volumenverhältniss.

Volumetrische Zusammensetzung. Wenn man Kalium in einem gemessenen Volumen Bromwasserstoffgas erwärmt, so vereinigt sich das Brom mit dem Kalium zu Bromkalium, und das rückständige Wasserstoffgas beträgt genau die Hälfte des Volumens des Bromwasserstoffgases. 1 Vol. Bromwasserstoffgas entsteht daher durch Vereinigung von $^1/_2$ Vol. Wasserstoff und $^1/_2$ Vol. Bromdampf, ohne Condensation; oder es vereinigen sich 1 Vol. Brom und 1 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Bromwasserstoff; mithin ist die volumetrische Zusammensetzung des Bromwasserstoffs dieselbe wie jene des Chlorwasserstoffs; die Synthese des ersteren kann deshalb durch eine analoge Gleichung interpretirt werden:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{1 Vol. Wasserstoff}\\ = \text{n Mol.}}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{1 Vol. Brom}\\ = \text{n Mol.}}} = \underbrace{2\,HBr}_{\substack{\text{2 Vol. Bromwasserstoff}\\ = \text{2 n Mol.}}}$$

(Vergl. S. 127).

Sauerstoffsäuren des Broms.

Die den Oxychlorwasserstoffsäuren entsprechenden Oxybromwasserstoffsäuren sind nur unvollkommen studirt. Man nimmt die Existenz nachstehender Verbindungen an:

$HBrO$ Unterbromige Säure,
$HBrO_3$ Bromsäure,
$HBrO_4$ Ueberbromsäure.

Die unterbromige Säure erhält man durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Bromwasser in Lösung. Genauer studirt ist nur die

Bromsäure.

$HBrO_3$ Empirische Formel. — $HO\overset{v}{Br}O_2$ Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 129. Proc. Zusammensetzung: Brom 62,02, Sauerstoff 37,21, Wasserstoff 0,77.

Eigenschaften.

Die Bromsäure ist eine farblose, sehr sauer schmeckende und fast geruchlose Flüssigkeit, welche Lackmus anfangs röthet und dann bleicht; sie zerfällt schon bei 100° in Brom und Sauerstoff. Sie ist, wie die Chlorsäure, ein kräftiges Oxydationsmittel und stimmt mit letzterer in den meisten Eigenschaften überein.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält die Bromsäure aus dem bromsauren Kali genau so, wie man Chlorsäure aus dem chlorsauren Kali gewinnt. Das bromsaure Kali wird bereitet, indem man Brom in eine concentrirte Kalilösung so lange eintröpfelt, als sich dasselbe noch auflöst; man lässt

die Auflösung einige Zeit sieden, worauf sich beim Erkalten bromsaures Kali in kleinen Krystallen absetzt. Das gebildete bromsaure Kali wird durch Kieselfluorwasserstoffsäure zerlegt. — Versetzt man gelöstes bromsaures Kali mit salpetersaurem Silber, so erhält man einen sehr schwerlöslichen Niederschlag von bromsaurem Silber; behandelt man das letztere mit Wasser und Brom, so erhält man Bromsilber und freie Bromsäure:

$$5\,AgBrO_3 + 6\,Br + 3\,H_2O = 5\,AgBr + 6\,HBrO_3.$$

Diese Darstellungsweise der Bromsäure ist sehr vortheilhaft.

Die bromsauren Salze zerfallen beim Erhitzen in Brommetalle und Sauerstoff, ohne dass ein überbromsaures Salz entstände; die Existenz der Ueberbromsäure ist überhaupt nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Die Angabe, dass bei Einwirkung von Brom auf Ueberchlorsäure das Chlor durch das Brom verdrängt und so Ueberbromsäure gebildet werde, konnte von anderer Seite nicht bestätigt werden.

Verbindung des Broms mit Chlor.

Verbindung des Broms mit Chlor. Durch Einleiten von Chlorgas in Brom erhält man Chlorbrom, $BrCl$, eine rothgelbe, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche in Wasser löslich ist, stark bleichend wirkt und auch ein krystallinisches Hydrat bildet.



Chemische Technik und Experimente.

Zur Darstellung des Broms im Kleinen dient der in Fig. 78 abgebildete Apparat.

Die Retorte *A* enthält das Gemenge von Bromnatrium, Braunstein und Schwefelsäure, welch letztere mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt

Fig. 78.



ist. Der Retortenhals geht durch einen Stopfen in den Vorstoss *B* und dieser ist an die durch einen Strahl kalten Wassers abgekühlte Vorlage *C* angefügt.

Die Retorte wird im Wasserbade erwärmt und das Brom sammelt sich in *C* verdichtet an.

Darstellung von Bromwasserstoffgas.

Zur Darstellung reinen Bromwasserstoffgases kann der Apparat Fig. 79 Anwendung finden.

In den Kolben des Apparates bringt man 1 Gewthl. amorphen Phosphors und 2 Gewthle. Wasser und lässt mittelst der in den Kolben eingesetzten Tropfröhre durch Oeffnen ihres Hahns allmählich 10 Gewthle. Brom einfliessen. Anfänglich bewirkt jeder einfliessende Tropfen Brom eine sehr heftige, mit Lichterscheinung verbundene Reaction. Wenn sich aber eine gewisse Menge Bromwasserstoff einmal gebildet hat, so stellt sich eine regelmässige Entwickelung von Bromwasserstoffgas ein. Um das Mitgehen von unverändertem Brom zu verhindern, schaltet man zwischen dem in die Quecksilberwanne tauchenden Gasleitungsrohr und dem Entwickelungskolben eine mit Stückchen von gewöhnlichem Phosphor und feuchten Glassplittern gefüllte U-Röhre; Fig. 79.

Fig. 79.



Diese Methode liefert reines Bromwasserstoffgas; sie ist zwar nicht gerade vortheilhaft, aber für einen Vorlesungsversuch sehr geeignet.

Wenn es sich darum handelt, einen länger dauernden regelmässigen Strom von Bromwasserstoffgas zu erhalten und es auf völlige Reinheit des Gases nicht ankommt, so erwärmt man in einer gewöhnlichen Entwickelungsflasche ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Bromkalium und concentrirter Schwefelsäure, die mit $1/4$ ihres Gewichtes Wasser verdünnt ist und lässt das sich sehr regelmässig und reichlich entwickelnde Gas, um freies Brom zurückzuhalten, durch einen Glasthurm oder eine U-Röhre streichen, die mit Bimssteinstücken gefüllt sind, auf welche amorpher Phosphor aufgestreut ist. Auch kann man dem Gemisch von Bromkalium und Schwefelsäure im Entwickelungsgefäss direct etwas amorphen Phosphor zusetzen (Kekulé, Kaysser). Es ist darauf zu sehen, dass die Mischung nur sehr mässig erwärmt wird. Erhitzt man zu stark, so mischt sich dem Gase bald schweflige Säure durch Reduction der Schwefelsäure bei.

Um die Zerlegung des Bromwasserstoffs durch Chlor nachzuweisen, füllt man einen Cylinder mit trocknem Chlor und einen zweiten grösseren mit Bromwasserstoff und stülpt den einen auf den anderen; es entsteht Chlorwasserstoffsäure und Brom wird frei, welches an seiner braunen Farbe erkennbar ist. Ist Chlor im Ueberschusse vorhanden, so verschwindet die dunkle Farbe wieder und es entsteht rothgelbes, flüssiges Chlorbrom. — Auf Stärkekleister, der sich in einer Proberöhre befindet, lässt man Bromdämpfe aus einem flüssiges Brom enthaltenden Fläschchen herabfallen; es entsteht eine schön orangerothe Färbung. Um zu zeigen, dass das Brom aus seinen Metallverbindungen durch Chlor ausgetrieben wird, versetzt man eine wässerige Lösung von Bromkalium

oder Bromnatrium mit Chlorwasser, wodurch die Flüssigkeit eine gelbe Farbe von aufgelöstem, freiem Brom annimmt. Schüttelt man hierauf mit Schwefelkohlenstoff, so nimmt derselbe das Brom auf, färbt sich daher orange, scheidet sich am Boden des Gefässes ab, während die darüber stehende Flüssigkeit farblos wird.

J o d.

Symbol J. Atomgewicht 127 (genauer 126,5). Moleculargewicht J_2 = 254. Volumgewicht des Dampfes (Wasserstoff = 1): 127. Volumgewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1): 8,795 (berechnet), 8,65 (gefunden). Volumgewicht des starren Jods: 4,95 (Wasser = 1). Ein-, drei-, fünf- und siebenwerthig.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur starr, von grauschwarzer Farbe, undurchsichtig, metallglänzend und erscheint gewöhnlich in Blättchen; doch bildet es zuweilen sehr regelmässige Rhombenpyramiden und -Säulen. Es ist sehr weich, leicht zerreiblich, in Anbetracht seines nichtmetallischen Charakters, sehr schwer, und besitzt einen unangenehmen, eigenthümlichen Geruch. Es ist so flüchtig, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verdampft; es schmilzt bei + 113 bis 115°, siedet über 200° (Stas) und verwandelt sich in einen tiefvioletten Dampf, der sich bei der Abkühlung wieder zu glänzenden Krystallen verdichtet. Das Jod ist daher sublimirbar und giebt zugleich ein Beispiel dafür, dass ein Körper mit einem verhältnissmässig hohen Siedepunkte eine so bedeutende Dampftension besitzen kann, dass er sich allmählich auch bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verflüchtigt. Es schmeckt scharf, färbt die Haut bräunlichgelb, wirkt giftig und ist in entsprechenden Dosen ein höchst werthvolles Heilmittel, welches zum äusserlichen und innerlichen Gebrauche dient; insbesondere erhöht es die Thätigkeit der drüsigen Organe und aufsaugenden Gefässe. In Wasser ist das Jod nur in sehr geringer Menge löslich; 1 Thl. Jod erfordert bei 10° 5524 Thle. Wasser; die Lösung ist gelb und wirkt nicht oxydirend. Wasser dagegen, welches Jodkalium oder Jodwasserstoff enthält, löst viel reichlichere Mengen Jod mit dunkelbrauner Farbe auf. Eine Auflösung, welche in 30 g Wasser 1,875 g Jodkalium und 1,25 g Jod enthält, ist bei den Aerzten unter dem Namen Lugol's Jodauflösung bekannt. Auch Wasser, welches Salze überhaupt enthält, wie namentlich Salmiak und salpetersaures Ammonium, löst Jod reichlicher auf als reines Wasser. Bei niederer Temperatur giebt Jod mit Wasser kein Hydrat.

Lösungsmittel des Jods.

In Alkohol und Aether löst sich das Jod mit Leichtigkeit auf; diese Lösungen, insbesondere die in Alkohol, führen den Namen Jodtinctur (*Tinctura Jodi*), sie besitzen eine dunkelbraune Farbe. Sehr gute Lösungsmittel für Jod sind ferner Chloroform und Schwefelkohlenstoff; beide lösen es mit höchst intensiver, schön violetter Farbe auf; diese Färbung

tritt auch bei den geringsten Spuren noch deutlich ein, und es werden dadurch beide Lösungsmittel zu einem sehr empfindlichen Reagens auf Jod.

Affinität des Jods.

In seinem chemischen Verhalten ist das Jod ähnlich dem Chlor und Brom. Es verbindet sich direct mit Phosphor, Schwefel und mit den Metallen. Die Jodmetalle sind zuweilen von sehr schöner Färbung. Auch zu Wasserstoff verhält es sich analog dem Chlor und Brom. Doch sind seine Affinitäten im Allgemeinen schwächer als die der letztgenannten Elemente, und es wird daher aus seinen Verbindungen mit Metallen und Wasserstoff durch Chlor und Brom abgeschieden. Umgekehrt dagegen treibt Jod, und ebenso, nur noch energischer, wirkt Chlorjod, Brom und Jod aus ihren Oxysäuren aus.

Reaction auf Stärke.

Stärke wird durch Jod intensiv blau gefärbt. Eine sehr geringe Menge Jod reicht hin, um eine grosse Menge Stärke blau zu färben, die Stärke ist daher gleichfalls ein höchst empfindliches Reagens auf Jod, d. h. ein sehr empfindliches Mittel zu seiner Erkennung; die Färbung tritt jedoch nur ein, wenn das Jod im freien Zustande vorhanden ist, sie verschwindet, wenn die Flüssigkeiten erwärmt werden, tritt jedoch beim Erkalten wieder hervor. Um das Jod frei zu machen, bedient man sich am besten der rothen rauchenden Salpetersäure; Chlor ist deshalb weniger geeignet, insbesondere beim Vorhandensein sehr geringer Mengen von Jodmetall, weil ein Ueberschuss das Eintreten der Färbung verhindert oder die entstandene Färbung wiederum zerstört. Das Chlor verbindet sich nämlich mit dem Jod zu Chlorjod, welches sich gegen Stärke so indifferent verhält, wie das ursprüngliche Jodmetall.

Vorkommen.

Vorkommen. Obgleich das Jod auf der Erde nur in geringen Mengen vorkommt, so gehört es doch zu den verbreitetsten Körpern. Es findet sich nämlich, meist an Metalle gebunden, theils vielleicht auch frei, Chlor und Brom begleitend, im Meerwasser und daher tritt es in allen Producten des Meeres auf; so findet es sich in allen See- und Strandpflanzen, in Fucus- und Tangarten (*Fucus vesiculosus*, *F. nodosus*, *F. serratus*, *Laminaria digitata*), in dem gemeinen Knorpeltang oder Carraghenmoos (*Chondrus crispus*), ferner in Seethieren: dem Badeschwamm, Seekrebsen, Seesternen, in vielen Fischen und in dem Thrane derselben, wie dem Leberthran, der durch das Auspressen der Leber verschiedener *Gadus*arten gewonnen wird. — Jod findet sich ferner in den meisten Soolquellen, auch hier Chlor und Brom begleitend; in sehr bemerkenswerther Menge ist es in der Adelheidsquelle bei Tölz in Oberbayern, dann in dem Mineralwasser von Hall in Oesterreich enthalten. Es wurde ferner nachgewiesen in einem mexikanischen Silbererz, in dem Natronsalpeter von Chili, in einigen schlesischen Zinkerzen, im Phosphorit von Amberg in der Oberpfalz, ja selbst im Torf und in den Steinkohlen. Nach neueren Untersuchungen schien es fast, als ob Spuren von Jod überall vorkämen; denn man wollte es im Regen- und Brunnenwasser, in vielen Süsswasser- und Landpflanzen, in Flüssen, im Thierkörper, namentlich in der Milch und im Harn, ja sogar in der atmosphärischen Luft gefun-

den haben; doch beruhten diese Angaben zum grossen Theil auf Irrthum. Jod wird bei ärztlichem Gebrauche sehr rasch ins Blut aufgenommen, und lässt sich daher sehr bald in allen Secreten und Excreten, namentlich im Harn, mit Leichtigkeit nachweisen.

Anwendung. Anwendung. Jod ist ein sehr geschätztes Arzneimittel, namentlich gegen Kropf und Drüsenanschwellungen überhaupt; jedoch findet das reine Jod nur in Form von Tinctura Jodi und da fast nur äusserlich Anwendung; innerlich wird es in Form von Jodkalium verwendet. Manche seiner Verbindungen spielen in der Photographie eine sehr wichtige Rolle.

Darstellung. Darstellung. Das Jod wird fabrikmässig dargestellt. Das Material hierzu bildet die beim Verbrennen der Seepflanzen hinterbleibende Asche; dieselbe führt in der Normandie und Bretagne den Namen Varek, in Schottland und Irland den Namen Kelp und wurde früher aus diesen Ländern zum Zwecke der Sodagewinnung in den Handel gebracht. Diese Asche enthält reichliche Mengen von Jodmetallen, namentlich Jodkalium, Jodnatrium und Jodmagnesium. Man erhält daraus Jod, indem man die Asche mit Wasser auslaugt und die erhaltene Lösung durch Eindampfen so weit concentrirt, dass die schwerer löslichen und in grösserer Menge vorhandenen Salze, wie Chlornatrium, schwefelsaures und kohlensaures Natron etc., auskrystallisiren; die zurückbleibende Flüssigkeit, die Mutterlauge, enthält zum grössten Theile nur noch die Jodmetalle, welche durch vorsichtiges Einleiten von Chlorgas zersetzt werden. Das Chlor setzt das Jod in Freiheit, welches sich in Gestalt eines schwarzen, pulverigen Niederschlages absetzt, der durch Sublimation gereinigt wird. Ein Ueberschuss des Chlors ist zu vermeiden, weil sich sonst Chlorjod bildet, welches entweicht. Ein anderes, älteres Verfahren besteht darin, dass man die Mutterlauge mit Braunstein und Schwefelsäure versetzt und in bleiernen Gefässen der Destillation unterwirft; das Jod wird frei und wird in unter einander verbundenen Vorlagen von Glas oder Thon aufgefangen. Der chemische Process, welcher hier stattfindet, ist ganz analog dem, den wir schon bei der Chlor- und Brombereitung kennen gelernt haben:

$$2 NaJ + MnO_2 + 2 H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2 J + 2 H_2O.$$

Es giebt noch andere Methoden der Darstellung, deren Angabe jedoch zu weit führen würde. Eine ansehnliche Menge Jod wird gegenwärtig auch aus dem Chilisalpeter gewonnen. Der Hauptsitz der Jodfabrikation ist Glasgow in Schottland und Brest und Cherbourg in Frankreich.

Geschichtliches. Geschichtliches. Das Jod wurde 1811 von Courtois, einem Salpetersieder zu Paris, entdeckt; die ersten Angaben wurden von Clément und Désormes gemacht, eine durch ihre Vollständigkeit ausgezeichnete Untersuchung lieferte Gay-Lussac 1814; er stellte darin fest, dass das Jod eine dem Chlor analoge Substanz sei und bewies, dass beide als einfache Körper zu betrachten seien; den Namen Jod gab er ihm wegen der Farbe seines Dampfes (ἰωειδής, veilchenblau).

Verbindungen des Jods.

Verbindungen des Jods.

In seinen Verbindungen verhält sich das Jod durchaus analog dem Chlor und Brom. Die grösste Verwandtschaft zeigt es zu den Metallen, zu Phosphor, Schwefel und zum Wasserstoff.

Jodwasserstoff.

Syn.: Jodwasserstoffsäure.

HJ.

Moleculargewicht = 128. Volumgewicht (Wasserstoff = 1): 64. Volumgewicht (atmosph. Luft = 1): 4,435 (berechnet), 4,443 (gefunden). Proc. Zusammensetzung: Jod 99,22, Wasserstoff 0,78.

Eigenschaften.

Der Jodwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes, sauer reagirendes, an der Luft dicke weisse Nebel ausstossendes, in Wasser ausserordentlich lösliches Gas. Die gesättigte Lösung ist sehr stark sauer und raucht an der Luft. Die Jodwasserstoffsäure ist in allen ihren Beziehungen der Chlor- und Bromwasserstoffsäure ausserordentlich ähnlich, und das Gas derselben auch ziemlich leicht zu einer Flüssigkeit verdichtbar, welche bei — 55° zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Sie ist ausgezeichnet durch ihre sehr geringe Beständigkeit: sie wird nicht nur durch Chlor und Brom, sondern auch durch die meisten Oxydationsmittel, selbst durch Schwefelsäure zersetzt; ihre wässerige Auflösung wird nach wenigen Stunden gelb und endlich braun. Es wird nämlich der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser oxydirt, während das in Freiheit gesetzte Jod in der noch unzersetzten Säure gelöst bleibt. Ist aber die Zersetzung so weit vorgeschritten, dass nicht mehr genug unzersetzte Säure vorhanden ist, um das ausgeschiedene Jod aufgelöst zu erhalten, so scheidet sich dasselbe allmählich, meist in wohlausgebildeten Krystallen aus. Führt man in einen mit Jodwasserstoffgas gefüllten Cylinder einen stark erhitzten Glasstab ein, so bilden sich violette Dämpfe von ausgeschiedenem Jod. Auf viele Kohlenstoffverbindungen wirkt die Jodwasserstoffsäure durch ihren Wasserstoffgehalt als ein kräftiges Reductionsmittel, wobei gleichfalls das Jod ausgeschieden wird.

Gegen Metalle, Metalloxyde und Superoxyde verhält sich die Jodwasserstoffsäure analog der Chlor- und Bromwasserstoffsäure; von Quecksilber wird sie unter Bildung von Jodquecksilber und freiem Wasserstoff zersetzt.

Darstellung.

Darstellung. Da die Jodwasserstoffsäure durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt wird, so kann zu ihrer Darstellung nicht der bei

der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure befolgte Weg eingeschlagen werden. Man erhält sie daher auf ähnliche Weise wie die Bromwasserstoffsäure, nämlich durch Einwirken von Wasser auf Phosphorjodür:

$$PJ_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HJ.$$

Noch einfacher verfährt man, wenn man ein Gemenge von amorphem Phosphor, Jod und etwas Wasser erwärmt.

Die wässerige Jodwasserstoffsäure kann man darstellen, indem man Schwefelwasserstoff in Wasser einleitet, in welchem Jod vertheilt ist:

$$2J + \underbrace{H_2S}_{\text{Schwefelwasserstoff}} = 2HJ + S.$$

Volumetrische Zusammensetzung. Da das Volumgewicht der Jodwasserstoffsäure = 64 ist, so besteht 1 Vol. Jodwasserstoffgas aus ½ Vol. Joddampf und ½ Vol. Wasserstoff, denn es ist:

Volumetrische Zusammensetzung.

½ Vol. Wasserstoff	. . . . .	0,5 Gewthle.
½ „ Joddampf	. . . . .	63,5 „
1 Vol. Jodwasserstoff	. . . .	64,0 Gewthle.

Es vereinigen sich demnach 1 Vol. Joddampf und 1 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. Jodwasserstoffgas ohne Condensation. Diese Thatsache interpretiren wir wiederum durch die Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{1 Vol. Joddampf}\\ = \text{n Mol.}}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{1 Vol. Wasserstoff}\\ = \text{n Mol.}}} = \underbrace{2\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{2 Vol. Jodwasserstoff}\\ = \text{2 n Mol.}}}$$

Sauerstoffsäuren des Jods.

Bis jetzt kennt man zwei Sauerstoffsäuren desselben, und zwar:

HJO_3 Jodsäure,
HJO_4 Ueberjodsäure,

welche der Chlor- und Ueberchlorsäure entsprechen; ein Unterjodsäure genanntes, dem Chlortetroxyd correspondirendes Anhydrid: JO_2, ist noch problematisch.

Jodsäure.

HJO_3	$HO\overset{v}{J}O_2$
Empirische Formel.	Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 176. Proc. Zusammensetzung: Jod 72,16, Sauerstoff 27,27, Wasserstoff 0,57.

Eigenschaften.

Die Jodsäure ist weiss, fest und krystallisirt in sechsseitigen Tafeln, sie besitzt einen schwachen, jodähnlichen Geruch und einen sehr sauren

und herben Geschmack, ist in Wasser leicht löslich und röthet in dieser Lösung anfänglich Lackmus, später wirkt sie darauf entfärbend. Wird Jodsäure über 100° erhitzt, so tritt Wasser aus und es bildet sich das entsprechende Anhydrid:

$$2HJO_3 - H_2O = \underbrace{J_2O_5}_{\text{Jodsäure-anhydrid.}}$$

Das Anhydrid ist eine feste, weisse Masse, welche bei stärkerem Erhitzen schmilzt und in Joddampf und Sauerstoff zerfällt. Mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, organischen Substanzen und mit gewissen fein zertheilten Metallen verpufft die Jodsäure beim Erhitzen, und wird überhaupt durch die meisten Reductionsmittel, wie schweflige Säure, phosphorige Säure, Schwefelwasserstoff u. a. m. reducirt; durch Chlor und Brom dagegen erleidet sie keine Veränderung.

Jodsaure Salze.

Die Jodsäure ist wie die Chlor- und Bromsäure einbasisch und besitzt demnach eine diesen analoge Constitution; doch zeigt sie eine grössere Beständigkeit und hat grosse Neigung neben den neutralen Salzen auch sogenannte saure Salze zu bilden; die letzteren müssen betrachtet werden als Doppelverbindungen der neutralen Salze mit einem oder zwei Molecülen der Jodsäure. So sind z. B. folgende Kalisalze bekannt:

Neutrales jodsaures Kali . . . $KOJO_2$
Einfach saures jodsaures Kali . $KOJO_2 + HOJO_2$
Zweifach saures jodsaures Kali . $KOJO_2 + 2HOJO_2$.

Im Uebrigen verhalten sich die jodsauren Salze analog den chlorsauren: sie zerfallen beim Erhitzen in Jodmetalle und Sauerstoff; doch gelingt es nicht, aus dem jodsauren Kali sämmtlichen Sauerstoff durch Glühen auszutreiben; deshalb muss bei Ueberführung desselben in Jodkalium stets etwas Kohle beigefügt werden (vergl. Jodkalium).

Darstellung.

Darstellung. Die Jodsäure wird erhalten, indem man Jod mit concentrirter Salpetersäure behandelt oder darauf ein Gemenge von Salpetersäure und chlorsaurem Kali einwirken lässt. Man trägt in eine heisse Lösung von chlorsaurem Kali Jod ein und setzt Salpetersäure hinzu; es tritt sofort eine Entwickelung von Chlor ein und nach vollendeter Reaction krystallisirt jodsaures Kali aus der Lösung. Das jodsaure Kali wird wiederum aufgelöst und die Lösung mit Chlorbaryum versetzt, wodurch sich unlöslicher jodsaurer Baryt bildet:

$$2KJO_3 + \underbrace{BaCl_2}_{\text{Chlorbaryum}} = \underbrace{2KCl}_{\text{Chlorkalium}} + \underbrace{Ba(JO_3)_2}_{\text{Jodsaurer Baryt.}}$$

Der entstandene jodsaure Baryt wird durch Schwefelsäure zerlegt:

$$Ba(JO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HJO_3.$$

Jodsäure bildet sich ferner, wenn überschüssiges Chlor auf Jod bei Gegenwart von Wasser einwirkt:

$$J + 5Cl + 3H_2O = HJO_3 + 5HCl.$$

Endlich erhält man jodsaures Kali durch Einwirkung von einfach Chlorjod auf chlorsaures Kali. Man leitet in kalt gehaltenes Wasser, welches Jod suspendirt enthält, Chlorgas bis zur vollständigen Auflösung des Jods; zu dieser Auflösung des Chlorjods fügt man auf je 127 Gewthle. des verbrauchten Jods (= 1 Atom) 122,5 Gewthle. chlorsaures Kali (= 1 Mol., ungefähres Verhältniss demnach 1 : 1) und erwärmt; unter reichlicher Chlorentwickelung bildet sich jodsaures Kali, das beim Erkalten der Flüssigkeit auskrystallisirt. Die stattgefundene Reaction wird durch die Gleichung

$$KClO_3 + JCl = KJO_3 + 2Cl$$

interpretirt.

Aus diesen Reactionen geht hervor, dass das Jod das Chlor aus seinen Sauerstoffverbindungen verdrängt, also eine grössere Verwandtschaft zu dem Sauerstoff besitzt. Diese Thatsache findet durch die Beobachtung Thomsen's, dass bei Vereinigung des Jods mit Sauerstoff 43 537 Wärmeeinheiten, bei der des Chlors mit ebendemselben nur 23 940 Wärmeeinheiten frei werden, eine zureichende Erklärung.

Ueberjodsäure.

HJO_4	$HO\overset{VII}{J}O_3$
Empirische Formel.	Rationelle Formel der einbasischen Ueberjodsäure.

Die Ueberjodsäure, deren Zusammensetzung durch die Formel HJO_4 ausgedrückt wird, ist nicht bekannt; die Verbindung, welche wir kennen und hier beschreiben, enthält noch 2 Mol. Wasser = $HJO_3 + 2H_2O$; dieselbe krystallisirt in farblosen, zerfliesslichen rhombischen Prismen, welche bei 130° schmelzen. Wird diese Ueberjodsäure stärker erhitzt, so verliert sie ihr Wasser und 1 Atom Sauerstoff, wodurch sie in Jodsäureanhydrid übergeht, die bei noch höherer Temperatur in Jod und Sauerstoff zerfällt. Die Ueberjodsäure ist in Wasser so leicht löslich, dass sie an der Luft zerfliesst, ferner löst sie sich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung der Säure zersetzt sich beim Kochen nicht, wohl aber bei starkem Abdampfen.



Sie wirkt, ähnlich wie die Jodsäure, auf brennbare und organische Substanzen energisch oxydirend, und wird durch gewisse Reductionsmittel, wie Schwefelwasserstoff, nicht aber durch schweflige Säure reducirt; durch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird sie zersetzt.

Darstellung.

Darstellung. Bei Darstellung der Ueberjodsäure geht man von dem jodsauren Natron aus; man leitet in die siedende, mit Natronlauge versetzte Lösung des letzteren Chlor ein, wodurch sich überjodsaures Natron bildet, welches sich beim Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen ausscheidet. Das überjodsaure Natron wird wieder in Wasser gelöst

und die heisse Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt, wodurch man überjodsaures Silber erhält; man kocht das letztere mit Wasser, wobei sich das unlösliche Silbersalz der vierbasischen Diüberjodsäure abscheidet und freie Ueberjodsäure gelöst bleibt, die durch Eindampfen der filtrirten Lösung zum Krystallisiren gebracht wird. Der Process ist, wie man sieht, ziemlich verwickelt; doch liegt das Wesen desselben darin, dass das jodsaure Natron unter den angegebenen Bedingungen durch Chlor zu überjodsaurem Natron oxydirt wird. Das letztere durch Erhitzen so zu erhalten, wie man aus chlorsaurem Kali überchlorsaures erhält (vergl. S. 135), ist bis jetzt nicht gelungen.

In der Ueberjodsäure lernen wir die erste Säure kennen, welche sowohl ein- als mehrbasisch auftreten kann. Eine Säure ist einbasisch, wenn sie 1 Atom, mehrbasisch, wenn sie mehrere Atome Wasserstoff enthält, die bei der Salzbildung durch die entsprechende Anzahl von Metallatomen vertreten werden. Um die Constitution dieser verschiedenen Ueberjodsäuren zu deuten, müssen wir zunächst die empirischen Formeln ihrer Salze kennen lernen. Es sind bekannt:

1. das Silbersalz der einbasischen Ueberjodsäure $Ag J O_4$
2. das Silbersalz der dreibasischen Ueberjodsäure $Ag_3 J O_5$
3. das Silbersalz der vierbasischen Ueberjod- oder Diüberjodsäure . . . . $Ag_4 J_2 O_9$
4. das Barytsalz der fünfbasischen Ueberjodsäure $\overset{II}{Ba}_5 (J O_6)_2$.

Nach unserer Vorstellung von der Constitution der Oxysäuren ist je 1 Atom des bei der Salzbildung durch ein Metall vertretbaren Wasserstoffs durch je 1 Atom Sauerstoff mit dem zusammengesetzten sauerstoffhaltigen Radical in Verbindung; dieses die Verbindung bewirkende Sauerstoffatom heissen wir das copulirende oder extraradicale, während wir diejenigen Sauerstoffatome, welche unmittelbar und allein mit dem betreffenden Element, in unserem Falle mit dem Jod, in Verbindung stehen, als intraradicale Sauerstoffatome bezeichnen. Folglich enthält jede Oxysäure so viel extraradicale Sauerstoffatome, als sie vertretbare Wasserstoffatome besitzt; die übrigen Sauerstoffatome gehören dem zusammengesetzten sauerstoffhaltigen Radical der Oxysäure an.

Die Constitution der obigen Salze wird demnach durch folgende rationelle Formeln gedeutet:

1. Silbersalz der einbasischen Ueberjodsäure . . $Ag O J O_3$

diesem Salze würde die einbasische Ueberjodsäure $H O \overset{VII}{J} O_3$ entsprechen; diese ist jedoch nicht dargestellt.

2. Silbersalz der dreibasischen Ueberjodsäure; $\left.\begin{matrix} Ag O \\ Ag O \\ Ag O \end{matrix}\right\} \overset{VII}{J} O_2$

der freien Säure, welche gleichfalls nicht dargestellt ist, würde die Constitution . . . . $\left.\begin{matrix} H O \\ H O \\ H O \end{matrix}\right\} \overset{VII}{J} O_2$

zukommen; sie könnte auch betrachtet werden als:

$$HJO_4 + H_2O = H_3JO_5.$$

3. Silbersalz der vierbasischen Diüberjodsäure; die freie Säure, welche gleichfalls nicht bekannt ist, würde die analoge Constitution besitzen; sie könnte als entstanden betrachtet werden aus:

$$\left.\begin{matrix} Ag\,O \\ Ag\,O \\ Ag\,O \\ Ag\,O \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} \overset{vii}{J}O_2 \\ \overset{vii}{J}O_2 \end{matrix}\right\} O.$$

$$2\,H_3JO_5 - H_2O = H_4J_2O_9.$$

4. Barytsalz der fünfbasischen Ueberjodsäure;

$$\left.\begin{matrix} \overset{II}{Ba}O_2 \\ \overset{II}{Ba}O_2 \\ \overset{II}{Ba}O_2 \\ \overset{II}{Ba}O_2 \\ \overset{II}{Ba}O_2 \end{matrix}\right\} (\overset{vii}{J}O)_2$$

die Constitution der freien Säure ist . . . . .

$$\left.\begin{matrix} HO \\ HO \\ HO \\ HO \\ HO \end{matrix}\right\} \overset{vii}{J}O.$$

Diese Säure ist dargestellt, sie ist identisch mit:

$$HJO_4 + 2\,H_2O = H_5JO_6.$$

Die unter 3. aufgeführte Verbindung scheidet sich beim Kochen des Silbersalzes der einbasischen Säure mit Wasser ab, während die unter 4. angegebene freie Säure gelöst bleibt. In diesen vier Ueberjodsäuren, beziehentlich ihren Salzen, fungirt das Jod als siebenwerthiges Element.

Die Ausführlichkeit, welche wir der Ueberjodsäure gewidmet haben, steht jedoch in keinem Verhältniss zu ihrer praktischen Bedeutung. Es muss deshalb ausdrücklich betont werden, dass diese Darlegungen von nur theoretischem Interesse sind.

Verbindungen des Jods mit Chlor.

Das Jod bildet mit Chlor zwei Verbindungen: 1) das Jodmonochlorid, JCl, 2) das Jodtrichlorid, JCl_3. Das Einfachchlorjod bildet eine rothbraune, beim Stehen Krystalle abscheidende Flüssigkeit, welche nach Chlor und Jod riecht und Stärke nicht bläut. Die Krystalle schmelzen bei 25° und lösen sich leicht in Wasser; beim Schütteln mit Aether wird das Chlorjod von demselben aufgenommen und so der wässerigen Lösung entzogen.

Das Einfachchlorjod wird erhalten durch Erhitzen von 1 Thl. Jod mit 4 Thln. chlorsaurem Kali oder durch Auflösen von Jod in Königswasser und Schütteln der erkalteten und verdünnten Lösung mit Aether. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt das Chlorjod zurück.

Eine dritte Methode der Darstellung ist die, dass man Dreifachchlorjod mit Jod in Gewichtsmengen digerirt, welche den Moleculargewichten beider Stoffe entsprechen:

$$\underbrace{\underset{233,5\ +\ 2 \cdot 127}{J\,Cl_3 + J_2}}_{487,5\ \text{Gewthle.}} = \underbrace{\underset{3\ .\ 162,5}{\underbrace{3\,J\,Cl}}}_{487,5\ \text{Gewthle.}}$$

Das Jodtrichlorid, $J\,Cl_3$, wird dargestellt, indem man über schwach erhitztes Jod Chlor im Ueberschusse leitet; das Product krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 25⁰ schmelzen und weiterhin in Chlor und Einfachchlorjod zerfallen.

Chemische Technik und Experimente.

Um Jod im Kleinen darzustellen, kann der zur Darstellung des Broms dienende Apparat, Fig. 78, Anwendung finden. Man erwärmt in der Retorte ein inniges Gemenge von Jodnatrium oder Jodkalium mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure. Das Jod verdichtet sich im Vorstosse und in der Vorlage in Krystallen.

Die verschiedenen Erscheinungen, welche bei der Destillation des Jods stattfinden, versinnlicht man am besten in folgender Weise: In die geräumige Retorte, Fig. 80, bringt man eine kleine Quantität Jod, legt eine Vorlage an,

Fig. 80.



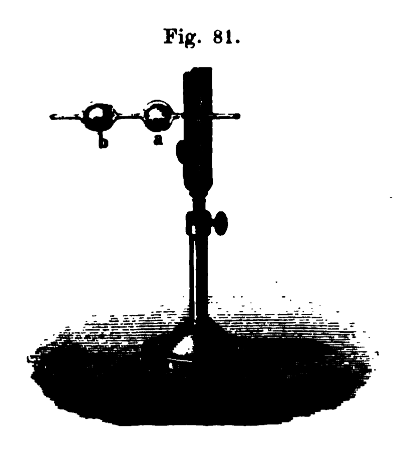
und erwärmt mittelst des Gasofens oder mittelst Kohlenfeuer. Bald färbt sich die Retorte durch den Joddampf violett; verstärkt man nun die Hitze, so werden die Joddämpfe immer dichter und dunkler, das Jod schmilzt, beginnt zu sieden und es wirbelt der Joddampf wolkenartig in den Retortenhals herab, hier zu sehr schönen langen, blätterförmigen Krystallen sich verdichtend. Setzt man das Erhitzen lange genug fort, so erscheint der Retortenbauch am Ende des Versuchs ganz leer und farblos.

Um die charakteristischen Reactionen des Jods zu zeigen, füllt man ein es Becherglas mit reinem Wasser und versetzt es mit wenigen Tropfen Jodkaliumlösung. Von dieser so höchst verdünnten Lösung füllt man längere, unten zugeschmolzene Röhre, etwa wie man sie bei eudiometrischen achen anwendet, und setzt sie vorläufig bei Seite. Der Lösung im Becher- wird dann Stärkekleister und rothe rauchende Salpetersäure zugefügt; Eintröpfeln der letzteren bildet sich eine tiefblau gefärbte Wolke, die sich Umrühren gleichmässig vertheilt. Die Lösung in der Röhre wird gleich- mit rother rauchender Salpetersäure versetzt und dann mit Chloroform Schwefelkohlenstoff durchgeschüttelt, beide Stoffe entziehen dem Wasser frei gemachte Jod und sinken in rosafarbenen Tropfen durch die Wasser-, um sich am Boden der Röhre anzusammeln. Nimmt man zum Freimachen Jods Chlorwasser, so muss man beim Zusetzen desselben sehr vorsichtig ihren; am besten nimmt man einen Glasstab, taucht diesen in Chlorwasser und rührt mit diesem die Flüssigkeit um; ein Ueberschuss von Chlor zer- die entstandene Reaction wieder. Kocht man die durch Jod und Stärke- ter gebläute Flüssigkeit, so verschwindet die Färbung gleichfalls, kommt beim Erkalten wieder zum Vorschein.

Reactionen des Jods.

In dem Wasser der Adelheidsquelle lässt sich das Jod auf die angegebene Weise direct nachweisen; dasselbe gilt von dem Harn der Patienten, welche Jodkalium einnehmen.

Fig. 81.



Die grosse Verwandtschaft des Jods zu den Metallen zeigt folgender Versuch:

Die Kugel *a* der Kugelröhre, Fig. 81, enthält etwas Quecksilber, die Kugel *b* etwas Jod; die Oeffnung links davon wird zugeschmolzen oder durch einen Glasstab und einen Kautschukschlauch verschlossen. Erhitzt man die Kugel *b*, so verdampft das Jod und gelangt in die Kugel *a*, wobei eine heftige Reaction stattfindet und sich das Quecksilber in schön rothes Quecksilberjodid erwandelt. — Reibt man Jod mit Quecksilber in einer Reibschale zusammen, erwärmt sich das Gemisch beträchtlich und es bildet sich in Folge der eaction grünlichgelbes Quecksilberjodür.

Darstellung von Jodwasserstoff.

Zur Darstellung des Jodwasserstoffgases kann der Apparat Fig. 79, S. 150, enutzt werden. Man bringt in den Kolben amorphen Phosphor und lässt aus er Tropfröhre eine Lösung von 2 Thln. Jod in 1 Thl. Jodwasserstoffsäure von ,7 Volumgewicht tropfenweise zu dem Phosphor treten. Die Entwickelung ndet anfangs ohne äussere Wärmezufuhr statt. Nachdem Alles eingetragen, nterstützt man die Reaction durch gelindes Erwärmen. Zweckmässig wählt an die Gewichtsmengen so, dass Jod und Phosphor im Verhältniss der Formel J_2 auf einander einwirken. Wenn man mit dem Erwärmen zu früh beginnt, beobachtet man eine ziemlich bedeutende Sublimation von Jodphosphonium Bannow).

Das Gas kann nicht über Quecksilber aufgefangen werden, da es von diesem ersetzt wird. Man muss es daher in einer trockenen leeren Flasche mit engem Halse, wie beim Chlor angegeben, aufsammeln.

Um wässerige Jodwasserstoffsäure darzustellen, leitet man gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in Wasser, in welches man fein gepulvertes Jod allmählich einträgt; wird die Reaction sehr lebhaft, so kühlt man ab und fügt in dem Maasse, als die Einwirkung sich verlangsamt, ausser Jod nach und nach Wasser hinzu, und fährt auf diese Weise so lange fort, bis die Säure die gewünschte Concentration erreicht hat. Man erhält auf diese Weise in kurzer Zeit eine Säure von 1,56 Volumgewicht. Der ausgeschiedene Schwefel wird abfiltrirt und der überschüssige Schwefelwasserstoff in gelinder Wärme verjagt.

Darstellung von Jodtrichlorid.

Zur Darstellung des Jodtrichlorids in einem Vorlesungsversuche leitet man über vollkommen trockenes Jod oder Jodmonochlorid, welches sich in einer weiten, an mehreren Stellen ausgezogenen Glasröhre befindet, in mässigem Strome getrocknetes Chlorgas mit der Vorsicht, dass letzteres stets im Ueberschusse vorhanden ist, und erwärmt die Stellen, an welchen sich das Jod oder Monochlorid befindet, gelinde. Das Trichlorid setzt sich als citronengelbes krystallinisches Sublimat in den kälteren Theilen der Röhre ab. Will man das Präparat zur Demonstration aufbewahren, so schmilzt man die Röhrentheile, in welchen sich das Sublimat befindet, sofort ab, ohne das Chlor vorher daraus zu entfernen, da es in einer Chloratmosphäre viel beständiger ist und sich erst bei 67° zersetzt (L. Meyer).

Fluor.

Symbol F. Atomgewicht = 19. Moleculargewicht: F_2 = 38 (?).

Die Eigenschaften des Fluors sind nicht bekannt; dieses Element besitzt so energische chemische Affinitäten, dass alle Bemühungen, es zu isoliren, fruchtlos geblieben sind. Nur so viel kann angegeben werden, dass es ein gasförmiger Körper ist, der Glas heftig angreift und dessen Verwandtschaft zu den Metallen noch grösser ist wie die des Chlors. Diese energische Verbindungsfähigkeit ist auch der Grund, warum es bis jetzt noch nicht gelungen ist, das Fluor zu isoliren. Das Fluor ist das einzige Element, von welchem keine Sauerstoffverbindung bekannt ist. Aus der Natur seiner Wasserstoff- und Metallverbindungen ergiebt sich, dass es in die Gruppe der halogenen Elemente gehört.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Fluor kommt in der Natur in Verbindung mit Metallen vor, insbesondere mit Calcium, Natrium und Aluminium. Seine verbreitetste Verbindung ist die mit Calcium, das Calciumfluorid, CaF_2, welche in der Mineralogie als Liparit und Flussspath bekannt ist; dieselbe krystallisirt in schönen und wohl ausgebildeten Würfeln und ist sehr verbreitet (s. diesen). Ausserdem findet sich das Fluor in dem in Grönland auftretenden Kryolith; ferner hat man es gefunden im Zahnschmelz und in den Knochen der Thiere, in verschiedenen Pflanzen.

Fluorwasserstoff.

Syn. Flusssäure, Fluorwasserstoffsäure.

HF.

Moleculargewicht = 20. Volumgewicht der liquiden 0,9879 bei 12,7°.
Proc. Zusammensetzung: Fluor 95,05, Wasserstoff 4,95.

Eigenschaften.

Die Flusssäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, welches sich durch starke Abkühlung zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten lässt, an der Luft, indem sie den Wasserdampf derselben anzieht, dicke, weisse Dämpfe ausstösst, und schon mit einer sehr geringen Menge Wasser eine farblose, an der Luft stark rauchende, bei + 30° siedende Flüssigkeit von 1,061 Volumgewicht bildet. Ihre Dämpfe besitzen einen stechend sauren Geruch, röthen Lackmus, werden vom Wasser mit grosser Begierde und unter beträchtlicher Erhitzung absorbirt und sind in hohem Grade giftig. Sie wirken, eingeathmet, höchst nachtheilig; werden wunde, der Oberhaut beraubte Stellen des Körpers davon getroffen, so bilden sich sehr leicht Geschwüre, die in schmerzhafte und lang dauernde Eiterung übergehen. Die liquide Säure ist eine äusserst gefährliche Substanz, die bei + 19,4° siedet und bei — 34° noch flüssig ist; auf die Haut gebracht, erregt sie lebhafte Entzündung und zieht sehr schmerzhafte Blasen. Würde eine grössere Oberfläche des Körpers mit concentrirter Säure in Berührung gebracht, so könnte der Tod die Folge sein, ähnlich wie er bei ausgedehnten Verbrennungen leicht eintritt. Kurz, die Flusssäure ist eine der gefährlichsten und nur mit grosser Vorsicht zu handhabenden Substanzen.

Ihre bemerkenswertheste Eigenschaft ist die, Kieselerde und ihre Verbindungen, wie Glas, mit Leichtigkeit und unter starker Erhitzung aufzulösen. Diese Eigenschaft beruht darauf, dass das Fluor der Flusssäure mit dem Silicium der Kieselerde eine flüchtige Verbindung, Siliciumfluorid, bildet, während ihr Wasserstoff mit dem Sauerstoff der letzteren sich vereinigt:

$$SiO_2 + 4\,HF = SiF_4 + 2\,H_2O.$$

Aus diesem Grunde wird sie zum Einätzen von Schrift in Glas, sowie zur Analyse von kieselsäurehaltigen Mineralien angewandt und aus eben demselben Grunde kann sie weder in Glas- und Porcellangefässen dargestellt, noch darin aufbewahrt werden.

Mit Wasser ist die Fluorwasserstoffsäure, wie die übrigen Wasserstoffsäuren, in allen Verhältnissen mischbar; zu Metallen und Metalloxyden verhält sie sich ebenfalls ganz analog den letzteren. Ihre Verbindungen mit Metallen bezeichnet man als Fluormetalle oder Fluoride.

Darstellung.

Darstellung. Man stellt die Fluorwasserstoffsäure durch D lation von fein gepulvertem Flussspath mit einem Ueberschusse concentrirter Schwefelsäure in Retorten von Platin oder Blei mit abgekühlter, aus gleichem Material gefertigter Vorlage dar. Der Pr ist analog dem bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure aus (natrium und Schwefelsäure:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = 2HF + CaSO_4.$$

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Aus der Analogie der wasserstoffsäure mit den übrigen Wasserstoffsäuren schliesst man, dass derselben aus $\frac{1}{2}$ Vol. Fluor und $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff ohne Verdichtung det werde und dass sonach durch Zusammentreten von 1 Vol. Fluorgas 1 Vol. Wasserstoffgas 2 Vol. Fluorwasserstoffgas erzeugt werden:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}F\\F\end{matrix}\right\}}_{\substack{1\ \text{Vol. Fluor}\\ = n\ \text{Mol.}}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}_{\substack{1\ \text{Vol. Wasserstoff}\\ = n\ \text{Mol.}}} = \underbrace{2HF}_{\substack{2\ \text{Vol. Fluorwasserstoff}\\ = 2n\ \text{Mol.}}}$$

Die Zusammensetzung der Säure dem Volumen nach experimentell stimmen, unternahm Gore; sein Resultat steht in Uebereinstimmung unserem Analogieschluss.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Schon 1670 war Heinrich Schwanhardt, Nürnberger Künstler, ein Verfahren bekannt, mittelst Flussspath und Sch säure Glas zu ätzen; doch erst 1771 wies Scheele nach, dass diese Eige des Gemisches von einer sich dabei entwickelnden Säure herrühre. schaften und Zusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure wurden vorzug durch Gay-Lussac, Thenard und Ampère ermittelt; namentlich h letztere das Verdienst, zuerst die Ansicht ausgesprochen zu haben, da Flusssäure eine Wasserstoffsäure sei, welche ein dem Chlor ähnliches ein Radical enthalte. Die ersten Versuche, dieses Radical zu isoliren, wurd Davy gemacht.

Chemische Technik und Experimente.

Die Darstellung der Fluorwasserstoffsäure wird in Retorten von Plati Blei vorgenommen, die mit Vorlagen aus dem gleichen Material versehe und gewöhnlich die in Fig. 82 abgebildete Form besitzen.

Apparate.

Die Retorte ist aus zwei auf einander passenden Stücken zusammeng Das untere Stück hat die Gestalt eines Tiegels und dient zur Aufnahr Mischung; das obere Stück bildet den Helm mit dem Halse. An diesen sc sich die Vorlage an, welche aus einem U-förmig gebogenen Rohre bestel an den Retortenhals fest angepasst werden kann. Am oberen Ende dieses Rohr ein kleines Loch, welches der durch die Wärme ausgedehnte und den etwa zu kräftig entwickelten sauren Dämpfen einen Ausweg ge

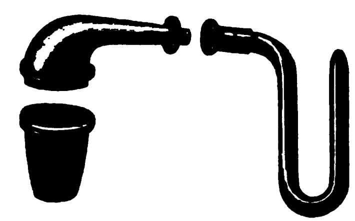
Darstellung der Fluorwasserstoffsäure.

Um mittelst eines solchen Apparates Fluorwasserstoffsäure darzu bringt man den fein gepulverten Flussspath in die untere Hälfte der R übergiesst ihn mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäur mischt das Ganze mit einem Spatel von Platin oder Blei gut durchein Hierauf setzt man den Apparat zusammen, verkittet die Fugen mit Lehmkitt, den man mit einem Papierstreifen festhält, umgiebt die Vorla Eis oder einer Kältemischung und erwärmt die Retorte im Sandbade. der Vorlage verdichtete Säure bewahrt man in einem Gefässe von Silber

oder Guttapercha, welches durch einen gut eingeriebenen Stöpsel aus Metall oder Guttapercha verschlossen wird. Der Ort der Aufbewahrung muss möglichst kühl sein, da bei höherer Temperatur die Flasche leicht platzt. Will man eine verdünntere Säure erhalten, so giebt man in die Vorlage etwas Wasser. — Die Darstellung der völlig wasserfreien Säure kann hier übergangen werden.

Wenn man nicht im Besitze einer Platinretorte ist und die Flusssäure aus Bleiapparaten darstellen muss, so ist dieselbe fast immer bleihaltig, wodurch sie namentlich zu analytischen Zwecken unbrauchbar wird. Bei Anwendung des in Fig. 83 abgebildeten Apparates von Briegleb wird dieser Uebelstand vermieden und man erhält chemisch reine Flusssäure. *a* ist eine Bleiretorte mit bei *b b'* aufzukittendem Helm, *d* ist eine Vorlage aus Blei mit einem seitlichen Tubulus *e*, in welchen der Retortenhals einmündet. Der kegelförmige Deckel *f* der Vorlage ist mit einem Bleirohr *g* versehen, welches der Luft den Ausweg verstattet. In die Büchse setzt man eine mit mehr oder weniger Wasser, je nach der gewünschten Stärke der Säure, gefüllte Platinschale, die auf einem über dem Boden der Vorlage etwas erhöhten Bleikranze steht. Da die von den Wänden der Vorlage herabrieselnde flüssige Säure in die Platin-


Fig. 82. Fig. 83.





schale nicht gelangen kann und ebenso durch die Stellung des Retortenhalses verhindert wird, dass die daraus abtröpfelnde Säure in die Platinschale fällt, so wird nur gasförmige Säure von dem Wasser in der Platinschale aufgenommen und ist dieselbe daher rein. Bei dem Gebrauche des Apparates werden alle Fugen gut verkittet, die Vorlage wird durch kaltes Wasser abgekühlt und die Retorte im Sandbade mit Kohlenfeuer erhitzt.

Zeichnungen in Glas zu ätzen.

Um die Wirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Glas zu zeigen, verfährt man wie folgt: Man überzieht Glasplatten mit Aetzgrund oder Kupferstecherfirniss (man erhält diesen durch Zusammenschmelzen von 6 Thln. Mastix, 1 Thl. Asphalt, 1 Thl. Wachs und Zusatz von etwas Terpentinöl; auch ein einfacher Wachsüberzug genügt: man schmilzt Wachs und vertheilt es gleichmässig auf der erwärmten Glasplatte) und gravirt hierauf mit einem Stichel in diesen Firnissüberzug Zeichnungen, durch welche das Glas an den gravirten Stellen blossgelegt wird. Mit diesen Glasplatten bedeckt man hierauf einen Bleikasten, oder auch wohl einen geräumigen Platintiegel, oder eine dergleichen Schale, in welcher sich ein Gemisch von fein gepulvertem Flussspath und concentrirter Schwefelsäure befindet, das man so gelinde erwärmt, dass der Firniss nicht schmelzen kann. Nach stattgefundener Einwirkung nimmt man den Firniss mit Terpentinöl weg und findet nun die Zeichnung in das Glas eingeätzt.

III. Elemente der Schwefelgruppe.

Zu dieser Gruppe gehören der Schwefel, das Selen und das Tellur.

Schwefel.

Symb. S. Atomgewicht = 32 (genauer 31,98). Moleculargewicht S_2 = ' Volumgewicht des Dampfes (Wasserstoff = 1) bei 860° = 32; Volumgewic des Dampfes (atmosph. Luft = 1) bei 860° 2,216. Volumgewicht des feste krystallisirt 2,045, amorph: 1,957 (Wasser = 1). Zwei-, vier- und sechswerth

Eigenschaften.

Der Schwefel ist ein bei gewöhnlicher Temperatur fester Körp von eigenthümlich blassgelber Farbe, geschmack-, geruchlos und unl lich in Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur starr und spröde, schmi er bei + 111° zu einem dünnflüssigen gelben Liquidum, bei 160° wi dasselbe braun und zähflüssiger, bei 200° dunkelbraun und ganz zäl so dass man das Gefäss, in welchem man die Erhitzung vornimmt, u kehren kann, ohne dass etwas ausfliesst. Wir haben also hier das mer würdige, anderen Thatsachen widersprechende Factum, dass ein Körp bei Zufuhr von Wärme wieder consistenter wird. Bei 400° verwand sich der Schwefel, nachdem er kurz vorher wieder dünnflüssig geword ist, unter der Erscheinung des Siedens in Dampf, welcher einen 500n grösseren Raum als der starre Schwefel einnimmt. Er ist also destill bar. Wenn sich Schwefeldampf mit kalter Luft vermischt, so verdich er sich in Gestalt eines feinen Pulvers: Schwefelblumen (*Flores sulfur*

Schwefelblumen.

Wird der geschmolzene Schwefel rasch abgekühlt, so erstarrt er zu ei compacten Masse von körnig krystallinischem Gefüge, die, in Form gegossen, den Stangenschwefel des Handels darstellt. Nimmt m solchen Stangenschwefel, namentlich wenn er an einem kühlen Orte legen hat, in die warme Hand, so hört man ein knisterndes Geräus und er bricht dann in zwei oder mehrere Stücke aus einander. Lä man das Erkalten des geschmolzenen Schwefels nur allmählich vor s gehen, so krystallisirt er in wohlausgebildeten, langen, glänzend durchscheinenden, schiefen Prismen mit rhombischer Basis, welche d monoklinen Krystallsysteme angehören. Diese Krystalle, anfangs bi

sam und durchsichtig, werden sehr bald matt und spröde, wobei sie die Farbe des gewöhnlichen Schwefels annehmen. Auch der natürlich vorkommende Schwefel stellt zuweilen sehr regelmässige, wohlausgebildete Krystalle dar; diese Krystalle zeigen aber eine wesentlich abweichende Form und gehören dem rhombischen Krystallsysteme an. Dieselbe Form zeigen die Krystalle, welche sich bilden, wenn der Schwefel aus seinen Auflösungsmitteln krystallisirt. Der Schwefel ist also dimorph. Durch Erhitzen bis nahe zu seinem Schmelzpunkte geht der rhombische Schwefel in den monoklinen über und dieser verwandelt sich durch längeres Aufbewahren in den rhombischen.

Dimorphie des Schwefels.

Wenn man geschmolzenen, zähflüssigen Schwefel in kaltes Wasser tropfen lässt, so erhält man eine schön bernsteingelbe, durchsichtige, plastische, knetbare Masse, welche ihre Weichheit einige Zeit lang behält: den amorphen plastischen Schwefel, dessen Volumgewicht 1,957, während das des krystallisirten 2,045 beträgt. Derselbe nimmt nach einigen Tagen die Härte und Sprödigkeit des gewöhnlichen Schwefels an. Wird der plastische Schwefel bis auf 100° erwärmt, so erstarrt er in wenig Augenblicken. Der amorphe Schwefel unterscheidet sich auch darin von dem gewöhnlichen, dass er in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. — Der Schwefel gehört somit zu den allotropen Körpern (vergl. S. 104).

Amorpher Schwefel.

Wenn der Schwefel aus gewissen seiner chemischen Verbindungen durch Säuren gefällt wird, so scheidet er sich in Gestalt eines gelblichweissen, sehr feinen, leichten Pulvers aus, welches unter dem Namen Schwefelmilch, *Lac sulfuris s. Sulfur praecipitatum*, in der Pharmacie bekannt ist. Zuweilen aber wird er durch Zersetzung seiner Verbindungen, namentlich bestimmter Schwefelmetalle durch Säuren, in der Gestalt einer grauen, schwammigen, zähen Masse erhalten.

Schwefelmilch.

Der Schwefel ist Nichtleiter der Elektricität und schlechter Wärmeleiter; gerieben wird er sehr stark elektrisch.

Wasser löst, wie bereits oben erwähnt wurde, den Schwefel nicht auf, Alkohol, Aether, ätherische Oele lösen ihn schwierig und in geringer Menge, ebenso fette Oele; dagegen wird er von Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel reichlich aufgenommen. Der starre amorphe Schwefel ist, wie schon bemerkt, in Schwefelkohlenstoff nicht löslich; er gewinnt seine Löslichkeit wieder, wenn man ihn schmilzt und langsam erkalten lässt; dadurch wird er eben in die gewöhnliche Modification zurück verwandelt. Aus der Auflösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt der Schwefel beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in Octaëdern des rhombischen Krystallsystems.

Lösungsmittel des Schwefels.

Der Schwefel ist ein brennbarer Körper, d. h. er vermag sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwickelung zu vereinigen. Wenn er an der Luft erhitzt wird, so entzündet er sich schon unter seinem Siedepunkte und verbrennt mit blassblauer Flamme zu schwefliger Säure, welcher der bekannte, erstickende Geruch des brennenden Schwefels zu-

Chemischer Charakter des Schwefels.

kommt. Auch bei dem Verbrennen des Schwefels im Sauerstoffgase wird nur schweflige Säure gebildet. Der Schwefel hat nächst dem Sauerstoff und dem Chlor wohl die grösste Affinität zu anderen Elementen und vereinigt sich mit den meisten Metalloiden und Metallen oft in mehreren Verhältnissen. Mit den meisten Metallen verbindet er sich sehr leicht, mit einigen sogar unter Licht- und Wärmeentwickelung. Kupfer und Silber verbrennen im Schwefeldampfe, wie Eisen im Sauerstoffgase. Vermöge seiner Eigenschaft, brennend der atmosphärischen Luft den Sauerstoff rascher und vollständiger als ein anderer Körper zu entziehen und dabei eine Gasart, schweflige Säure (Schwefeldioxyd), zu bilden, welche die Verbrennung der Körper nicht unterhält, kann brennender Schwefel als feuerlöschendes Mittel, namentlich bei Schornsteinbränden, benutzt werden.

Nomenclatur der Schwefelverbindungen.

Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen bezeichnet man als Sulfide, auch Sulfurete. Manchmal entsprechen die Schwefelungsstufen der schweren Metalle den Oxydationsstufen derselben und dann bezeichnet man die dem Oxydul entsprechende Verbindung als Sulfür, die dem Oxyd correspondirende als Sulfid. Die Verbindungen des Schwefels mit den Alkalimetallen haben häufig einen basischen Charakter und heissen Sulfobasen; ihre höheren Schwefelungsstufen werden nach der Menge des darin enthaltenen Schwefels unterschieden; so spricht man z. B. von einem Einfach-, Dreifach- und Fünffach-Schwefelkalium.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Schwefel findet sich in der Natur sehr verbreitet und zwar theils frei als solcher, theils an andere Elemente chemisch gebunden. Der freie, gediegene Schwefel findet sich im Mineralreiche vorzugsweise im Flötzgebirge, im Kalkstein, Gyps und Mergel, zuweilen ganz rein und in sehr regelmässigen Krystallen, zuweilen innig gemengt mit erdigen Massen. Die Hauptfundorte des krystallisirten sind bei Urbino, Reggio in Italien, Girgenti und Cataldo in Sicilien, Radoboy in Kroatien, — des erdigen: Italien, Mähren und Polen. In vulcanischen Gegenden findet er sich als ein Product der vulcanischen Thätigkeit an den Kratern erloschener Vulcane, den sogenannten Solfataren, so an denen des Aetna, des Vesuvs und der Andes. Die grösste Menge des Schwefels kommt aus Sicilien, aus welchem Lande nahezu $^9/_{10}$ des technisch angewandten Schwefels kommen und dessen Schwefelgebiet sich über 5700 qkm ausdehnt; im Jahre 1874 wurden im Ganzen 183,5 Mill. Kilogr. exportirt. — Die häufigsten im Mineralreiche vorkommenden Verbindungen des Schwefels sind gewisse Schwefelmetalle, welche in der Mineralogie als Kiese (Schwefelkies), Blenden (Zinkblende) und Glanze (Kupferglanz) unterschieden werden; ferner gewisse schwefelsaure Salze, worunter in erster Linie der ganze Gebirge bildende Gyps zu nennen ist. — Im Pflanzenreiche ist der Schwefel Bestandtheil der in den Pflanzen sehr verbreiteten Eiweisskörper, sowie gewisser flüchtiger, durchdringend riechender und blasenziehender Oele, wie des Senföls, Knoblauch-, Löffelkraut- und Stinkasantöls; ferner ist er in den

Pflanzensäften in Form gewisser schwefelsaurer Salze enthalten. Im Thierreiche findet er sich als Bestandtheil der sogenannten Blutbildner: des Eiweiss- und Faserstoffs, sodann der leimgebenden Gewebe, der Muskeln, der Haare, ferner als integrirender Bestandtheil gewisser wichtiger Gallenstoffe und anderer schwefelhaltiger Körper, wie z. B. des Cystins, endlich auch in der Form schwefelsaurer Salze.

Verwendung. Verwendung. Die grösste Menge Schwefel wird zur Bereitung der Schwefelsäure verbraucht; einen weiteren ansehnlichen Theil absorbirt die Schiesspulverfabrikation, die Herstellung von Zündrequisiten und Feuerwerkskörpern; man benutzt ihn ferner beim sogenannten Schwefeln des Hopfens, des Weines, zum Einstäuben des Weinstocks bei der Traubenkrankheit, zur Bereitung des Schwefelkohlenstoffs, zum Vulcanisiren des Kautschuks und der Guttapercha. — In Form von Schwefelmilch (*Lac sulfuris*) und Schwefelblumen (*Flores sulfuris*) ist er ein Bestandtheil des Arzneischatzes; da die käuflichen Schwefelblumen von etwas anhängender Schwefelsäure gewöhnlich sauer reagiren, so werden sie zum Zwecke ihrer arzneilichen Anwendung durch Waschen mit Wasser davon befreit (*Flores sulfuris loti* der Pharmacie). Therapeutisch werden die Schwefelblumen als leichtes Abführmittel und als Expectorans innerlich angewendet und sind ein Bestandtheil des *Pulvis liquiritiae compositus*. Aeusserlich gebraucht man ihn gegen Krätze, auch zur Zerstörung der Diphtheriepilze soll er dienlich sein. — Im Magen scheint er keine Veränderung zu erleiden, im Dünndarm zum Theil in alkalische Schwefelmetalle, die weiterhin Schwefelwasserstoff entwickeln, überzugehen. Durch Auflösen von Schwefel in heissen, fetten und ätherischen Oelen erhält man die Schwefelbalsame (*Balsami sulfuris*), welche früher grossen therapeutischen Ruf hatten und auch gegenwärtig noch als Volksmittel im Gange sind.

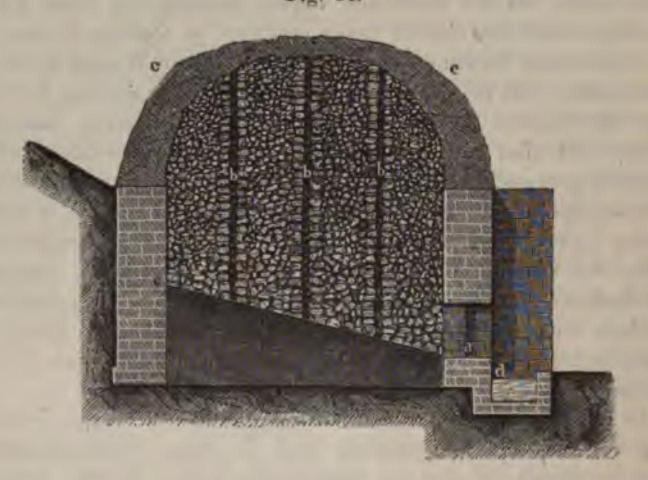
Verunreinigungen. Der im Handel vorkommende Schwefel ist meist mit fremdartigen Stoffen verunreinigt, gewöhnlich sind es erdige Beimengungen, von welchen er durch wiederholte Destillation befreit werden kann. Eine andere, sehr häufige und unangenehmere Verunreinigung ist die mit Schwefelarsen, welches beim Verbrennen des Schwefels sich als arsenige Säure mit verflüchtigt; daher kommt es, dass fast alle Schwefelsäure und die damit dargestellte Salzsäure arsenhaltig ist; eine seltenere Beimengung ist die von Selen (s. dieses) und am seltensten die von Thallium, welches in einigen Schwefelsorten, die aus Kupfer- und Schwefelkiesen dargestellt wurden, vorkommt.

Geschichtliches. Geschichtliches. Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt und schon Homer spricht von ihm als einem Räucherungsmittel. Den Alchemisten und Jatrochemikern war der Schwefel ein Urstoff, der in allen organischen und anorganischen Stoffen enthalten sei; diese Meinung zieht sich, wenn auch in etwas modificirter Form, noch durch die ganze phlogistische Periode hindurch; erst das antiphlogistische System Lavoisier's vermittelte unsere heutige Auffassung von der Natur des Schwefels.

Gewinnung.

Gewinnung. Der Schwefel wird nur im Grossen durch Ausschmelzen des natürlich vorkommenden Schwefels aus seinem Muttergestein gewonnen. Das Verfahren, welches hierbei beobachtet wird, ist ein sehr rohes und mit grossem Verlust an Schwefel verbunden. Man legt, womöglich an einem Abhange, Gruben von 10 m Breite und 2,5 m Tiefe an; diese werden mit Steinen ausgemauert und an der tiefsten Stelle mit einem Canal versehen, welcher nach aussen führt. Man heisst diese Anlagen Calcaroni. Dieselben werden mit dem Schwefel führenden Gestein so gefüllt, dass die Luftcanäle *b b b* übrig bleiben; über die Mauerung hinaus erhalten die Calcaroni noch einen kuppelförmigen Aufbau *c c* von Schwefelgestein, der, um die äussere Luft abzuschliessen, mit Gesteinpulver aus geschmolzenem Gestein und Erden überkleidet wird. Die ganze Anlage lässt sich betrachten als die Combination eines Kohlenmeilers mit einem Schachtofen; als Heizmaterial dient der Schwefel selbst, der in den Zugcanälen angezündet wird. Den Verlust, welchen man bei dieser höchst primitiven Methode an Schwefel erleidet, schätzt man auf mehr als

Fig. 84.



30 Proc. Durch die Hitze wird der Schwefel ausgeschmolzen und läuft durch den nach aussen führenden Canal in den ausgemauerten Raum *d*, aus welchem er geschöpft und in Formen gegossen wird. Das so erhaltene Product bildet den rohen Schwefel des Handels, der noch 10 bis 15 Proc. erdiger Verunreinigungen enthält; um ihn von diesen zu befreien, wird er einer Destillation unterworfen, welche in der Regel an einem anderen Orte vorgenommen wird. In Sicilien selbst bestehen nur zwei solcher Schwefelraffinerien, in Catania und Porto Empedocle. Der zu reinigende Schwefel wird in gusseisernen Kesseln *G*, Fig. 85, welche durch den Canal *D* mit der gemauerten Kammer *A* in Verbindung stehen. Der durch das Feuer erhitzte Schwefel wird dampfförmig, gelangt so in die Kammer, woselbst er sich anfangs zu Schwefelblumen verdichtet, die aber, wenn bei länger fortgesetztem Betrieb die Kammerwandungen sich über 111° erhitzen, schmelzen und sich als flüssiger Schwefel auf dem Boden der Kammer bei *S* ansammeln. Durch Oeffnen eines Stopfens bei *O* wird der flüssige Schwefel von Zeit zu Zeit abgelassen und in hölzerne, schwach conische Formen gegossen, worin er zu Stangenschwefel erstarrt. Der aus *G*

abdestillirte Schwefel wird von Zeit zu Zeit durch frischen Schwefel ersetzt, welcher in *M* geschmolzen wird und durch Oeffnen des in der Zeichnung angegebenen Verschlusses in den Kessel *G* gelangt.

Weitere Methoden zur Gewinnung.

Eine nicht unbeträchtliche Menge Schwefel wird gegenwärtig durch Destillation des Schwefelkieses, $Fe S_2$, der in der Hitze ungefähr ein Drittel seines

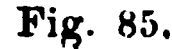
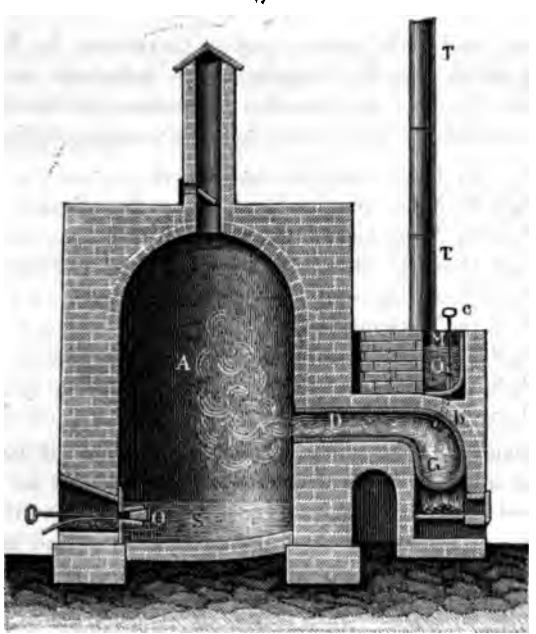


Fig. 85.



Schwefelgehaltes abgiebt, gewonnen. Auch hat man gelernt, nach einem von Schaffner angegebenen Verfahren die bei der Sodafabrikation verbleibenden Rückstände, welche früher weggeworfen wurden, auf Schwefel zu verarbeiten.

Anhydride und Oxysäuren des Schwefels.

Der Schwefel bildet zwei Oxyde, welche den Charakter von Säureanhydriden haben:

Schwefeldioxyd, schweflige Säure $= S O_2$,
Schwefeltrioxyd, Schwefelsäureanhydrid $= S O_3$.

Das Schwefelsäureanhydrid tritt mit Wasser in heftige Reaction und bildet dann das Schwefelsäurehydrat oder die Schwefelsäure:

$$H_2 O + S O_3 = H_2 S O_4.$$

Das der Schwefelsäure entsprechende Schwefligsäurehydrat ist nicht bekannt; man nimmt an, dass es sich bilde, wenn schweflige Säure von Wasser absorbirt wird:

$$H_2O + SO_2 = H_2SO_3.$$

Diese Annahme gewährt den Vortheil, dass man die Salze der schwefligen Säure, conform denen der Schwefelsäure, auf ein Hydrat beziehen kann:

H_2SO_3 = Schweflige Säure, Na_2SO_3 = Schwefligsaures Natron,
H_2SO_4 = Schwefelsäure, Na_2SO_4 = Schwefelsaures Natron.

Ausserdem sind noch mehrere andere Oxysäuren des Schwefels bekannt, von welchen aber die entsprechenden Anhydride nicht existiren. Die empirischen Formeln und usuellen Bezeichnungen sämmtlicher Oxysäuren des Schwefels enthält nachstehende Zusammenstellung:

H_2SO_2 Hydromonothionige Säure,
H_2SO_3 Monothionige Säure, Schweflige Säure,
H_2SO_4 Monothionsäure, Schwefelsäure,
$H_2S_2O_3$ Dithionige Säure, Unterschweflige Säure,
$H_2S_2O_6$ Dithionsäure, Unterschwefelsäure,
$H_2S_3O_6$ Trithionsäure,
$H_2S_4O_6$ Tetrathionsäure,
$H_2S_5O_6$ Pentathionsäure,
$H_2S_2O_7$ Pyroschwefelsäure.

Diese Nomenclatur gründet sich, wie man sieht, auf die Angabe der Schwefelatome in einem Molecül der Verbindung mittelst der griechischen Zahlwörter und des Wortes thion (von *θεῖον*, Schwefel). Die dithionige Säure, Trithion-, Tetrathion- und Pentathionsäure sind nur in ihren Salzen, nicht aber als freie Säuren bekannt, da sie, sowie sie aus ihren Salzen abgeschieden werden, sich sofort zersetzen. Demnach sind ihre Formeln, wie die des Schwefligsäurehydrats, hypothetisch, d. h. sie sind nicht ein Ausdruck experimentell gefundener Daten, sondern sie involviren die Annahme, dass jedem Sauerstoffsalz ein analog beschaffenes Hydrat entsprechen müsse. Dies ist aber eine Regel, für welche sich in dem anorganischen Theile der Chemie fast ebenso viele Ausnahmen als Bestätigungen aufstellen lassen. Wenn dies wiederholt hervorgehoben wird (vergl. S. 90), so soll damit nur die Ansicht ausgedrückt werden, dass unsere gegenwärtige Theorie der Säuren keineswegs als vollkommen anzusehen ist.

Schweflige Säure. Schwefeldioxyd oder Schwefligsäureanhydrid.

$\overset{IV}{S}O_2$.

Moleculargewicht = 64. Volumgewicht des gasförmigen (H = 1) 32; atmosph. Luft = 1): 2,217 berechnet; 2,247 gefunden; des liquiden (Wasser = 1) 1,49. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 50,0; Sauerstoff 50,0.

Eigenschaften. a) physikalische.

Eigenschaften. Die schweflige Säure stellt unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses Gas von dem bekannten erstickenden Geruche des brennenden Schwefels dar. Sie besitzt einen sehr unangenehmen, lange anhaftenden Geschmack und wirkt sehr nachtheilig auf die Respirationsorgane ein, bewirkt sehr heftiges Husten und kann selbst Erstickungszufälle veranlassen. Thiere sterben in diesem Gase. Ebenso wenig wie die Respiration unterhält es die Verbrennung der Körper. Brennende Körper verlöschen darin augenblicklich (daher die Anwendung brennenden Schwefels als Feuerlöschmittel).

Die schweflige Säure ist leicht coërcibel. Schon bei — 10° ohne Anwendung stärkeren Druckes, ohne Anwendung von Kälte bei einem Drucke von 3 Atmosphären wird sie zu einer dünnen, farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche bei ihrer Verdunstung eine Kälte von — 50 bis 60° erzeugt und bei — 75° krystallinisch erstarrt.

Von Wasser wird die schweflige Säure in grosser Menge absorbirt. Diese Auflösung besitzt Geruch und Geschmack des Gases, nimmt aber an der Luft sehr rasch Sauerstoff auf und verwandelt sich in Schwefelsäure. Setzt man eine concentrirte Lösung von schwefliger Säure in Wasser längere Zeit einer Temperatur von 0° aus, oder leitet man schweflige Säure in Wasser, welches durch Einstellen in Eis oder Schnee erkältet ist, so bildet sich eine blätterig-krystallinische Masse, eine chemische Verbindung, über deren Zusammensetzung aber die Angaben schwanken. Bei + 4° schmelzen diese Krystalle unter Entweichen von Schwefeldioxydgas. Diese Verbindung scheint sich auch beim Erkälten von feuchtem Schwefeldioxydgas und beim Verdampfen der liquiden Säure zu bilden.

b) chemische.

Das Schwefeldioxyd wird durch Glühen nicht zersetzt. Erhitzt man dagegen die wässerige Lösung in einem zugeschmolzenen Glasrohre bis auf 160 bis 200°, so zerfällt es in Schwefelsäure und Schwefel; letzterer wird dabei zum Theil als in Schwefelkohlenstoff unlöslicher, amorpher, zum Theil als darin löslicher, krystallisirbarer erhalten. Ist zugleich ein Metall zugegen, so bildet sich Schwefelmetall. Zum Sauerstoff besitzt das Schwefeldioxyd zwar unter gewissen Bedingungen grosse Affinität, indem es sich damit zu Schwefeltrioxyd oxydirt, doch bleiben trockenes Schwefeldioxydgas und trockenes Sauerstoffgas gemengt,

ohne alle Einwirkung auf einander. Leitet man aber ein Gemenge beider Gase durch eine glühende, mit Platinschwamm gefüllte Röhre, so vereinigen sie sich zu Schwefeltrioxyd. Die gleiche Wirkung übt auf das Gemenge der beiden Gase der Funkenstrom aus. Ebenso nimmt die schweflige Säure in wässeriger Lösung Sauerstoff auf und verwandelt sich dadurch in eine verdünnte Auflösung von Schwefelsäure. Auch durch andere Oxydationsmittel wird es in Schwefelsäure übergeführt, so durch Salpetersäure, Jodsäure, gewisse Metalloxyde. Bleisuperoxyd mit dem trockenen Gase zusammengebracht, erglüht von selbst und wird zu weissem schwefelsaurem Blei:

$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4.$$

Bleichende Wirkungen.

Die *schweflige Säure* ist überhaupt eines der *kräftigsten Desoxydations-* oder *Reductionsmittel*. Auf dieser Fähigkeit reducirend zu wirken, beruht die Fähigkeit der schwefligen Säure, verschiedene gefärbte Pflanzen- und Thierstoffe zu bleichen. Wir lernen hier eine Eigenschaft der schwefligen Säure kennen, welche sie anscheinend mit dem Chlor theilt. Diese, nur in Berücksichtigung der Wirkung gemeinsame Eigenschaft von Chlor und schwefliger Säure, entspringt aber aus durchaus entgegengesetzten Ursachen, muss also streng aus einander gehalten werden. Vom Chlor haben wir erfahren, dass es die Farbstoffe bleicht, weil es dieselben oxydirt, d. h. zerstört; die schweflige Säure aber reducirt sie nur und führt sie in farblose Verbindungen über, aus welchem der ursprüngliche Farbstoff wiederum erzeugt werden kann. Die schweflige Säure verwandelt sich nämlich, wie bereits bemerkt, in wässeriger Lösung in Schwefelsäure, indem sie sich den Sauerstoff des Wassers aneignet, dadurch aber wird Wasserstoff in Freiheit gesetzt, welcher mit dem Farbstoffe eine farblose Verbindung eingeht. Den Vorgang der Wasserzersetzung veranschaulicht folgende Gleichung:

$$SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2H.$$

Wird der Farbstoff nach seiner Reduction aus dem Gewebe nicht sorgfältig ausgewaschen, so erzeugt er sich nach einiger Zeit wieder; wie wir annehmen deshalb, weil der aufgenommene Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft wiederum zu Wasser oxydirt wird. Die Farbe wird gleichfalls wieder hergestellt, wenn man die entfärbten Stoffe mit stärkeren Säuren, Aether, ätherischen Oelen, Benzol und anderen Stoffen behandelt. Eine andere Deutung der bleichenden Wirkung der schwefligen Säure ist, dass dieselbe unmittelbar mit dem Farbstoffe eine farblose und in Wasser lösliche Verbindung eingehe. Wahrscheinlich sind beide Ansichten gleich richtig, d. h. die schweflige Säure wirkt sowohl wegen der einen wie der anderen Eigenschaft bleichend und beide Wirkungen finden neben einander statt. Haben wir doch auch vom Chlor gehört, dass es nicht bloss die Farbstoffe oxydirt, sondern auch mit denselben chemische Verbindungen eingeht (vergl. S. 110, 111). Man pflegt besonders Strohgeflechte, Seide und Wolle durch schweflige Säure zu bleichen.

Die **schweflige** Säure besitzt ferner in hohem Grade fäulnisswidrige Eigenschaften und wird deshalb benutzt, um leicht zersetzbare Substanzen, wie jungen Wein, Fleisch, Hopfen und dergl., für grössere Entfernungen transportfähig zu machen; leider verleiht sie aber auch in Folge ihrer bleichenden Eigenschaft altem, verdorbenem Hopfen das Aussehen von frischem und so wird sie in der Hand der Hopfenverkäufer ebensowohl zum Fälschungs- als Conservirungsmittel.

Fäulnisswidrige Eigenschaften.

Die schweflige Säure bildet mit den Basen die Sulfite oder die schwefligsauren Salze und zwar solche, die 1 Atom, und solche, die 2 Atome eines einwerthigen Metalls enthalten; demnach müsste das ihr entsprechende Hydrat gleichfalls zwei durch Metalle vertretbare und durch Sauerstoff mit dem Radical SO verbundene Wasserstoffatome enthalten; dieser Auffassung wird durch die rationelle Formel

Constitution.

$$\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}\overset{IV}{S}O$$

entsprochen. Indess ist das Hydrat als solches nicht darstellbar, da es, sowie es frei wird, sofort in Schwefligsäureanhydrid und Wasser zerfällt. Das Verhalten der schwefligsauren Salze lässt aber noch eine andere Auffassung ihrer Constitution als berechtigt erscheinen; man kann annehmen, dass nur das eine Metallatom durch Sauerstoff mit dem Radical der schwefligen Säure vereinigt ist, das andere aber nicht. Nach der vorhin entwickelten Ansicht wird die Constitution der neutralen Salze durch: $\left.\begin{matrix}MO\\MO\end{matrix}\right\}SO$; der sauren Salze durch $\left.\begin{matrix}HO\\MO\end{matrix}\right\}SO$ ausgedrückt. Nach der zweiten Auffassung aber durch:

$$\left.\begin{matrix}M\\MO\end{matrix}\right\}\overset{VI}{S}O_2 \text{ neutrales Salz,}$$

$$\left.\begin{matrix}H\\MO\end{matrix}\right\}\overset{VI}{S}O_2 \text{ saures Salz.}$$

Ueberträgt man dies auf das hypothetische Schwefligsäurehydrat, so könnte dasselbe als hydrogenirte Schwefelsäure betrachtet werden, mit anderen Worten: als Schwefelsäure, worin das eine Hydroxyl (OH) durch Wasserstoff vertreten ist (Kolbe):

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}\overset{VI}{S}O_2}_{\text{Schwefelsäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\right\}\overset{VI}{S}O_2}_{\text{Schwefligsäurehydrat = hydrogenirte Schwefelsäure}}$$

Die schwefligsauren Salze werden durch stärkere Säuren, wie Schwefelsäure, unter Aufbrausen und Entwickelung von Schwefeldioxyd zersetzt.

Vorkommen. Schweflige Säure ist in den Effluvien mancher Vulcane in beträchtlicher Menge enthalten. Wenn man berücksichtigt, dass der natürlich vorkommende Schwefel vorzugsweise in der Nähe der Vulcane vorkommt, und dass Schwefeldioxyd das Verbrennungsproduct des Schwefels ist, so erscheint nichts einleuchtender und leichter begreif-

Vorkommen.

lich als die Entstehung der vulcanischen schwefligen Säure: das Erdinnere enthält gediegenen Schwefel, der durch die Hitze in Schwefeldampf verwandelt wird, welcher sich entzündet und zu schwefliger Säure verbrennt; so schliesst man aus dem Vorkommen des Schwefels ausserhalb der Vulcane auf seine Anwesenheit innerhalb derselben. Und doch ist es nicht unmöglich, dass dieser so naheliegende Schluss nicht zutreffend ist: es kann der gediegene Schwefel ausserhalb der Vulcane erst ein Product der schwefligen Säure sein. Die Effluvien der Vulcane enthalten nämlich neben schwefliger Säure auch Schwefelwasserstoffgas; beide Stoffe reduciren sich aber beim Zusammentreffen zu Schwefel und Wasser:

$$2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + 3\,S.$$

Darstellung.

Darstellung. Die Methoden zur Darstellung des Schwefeldioxyds lassen sich auf zwei Principien zurückführen: 1. Man oxydirt den Schwefel zu schwefliger Säure: a) durch Verbrennen des Schwefels in der Luft oder auch im Sauerstoffgase; b) durch Erhitzen von Braunstein mit Schwefel:

$$2\,MnO_2 + S = SO_2 + 2\,MnO;$$

c) durch Erhitzen von Kupferoxyd mit Schwefel:

$$2\,CuO + 2\,S = Cu_2S + SO_2.$$

2. Man reducirt die Schwefelsäure zu schwefliger Säure: a) durch Metalle, wie Kupfer, Quecksilber. Wendet man Kupfer an, so sind die Producte der Reaction schweflige Säure, Wasser und schwefelsaures Kupfer:

$$Cu + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + 2\,H_2O + SO_2.$$

Um diesen Vorgang zu verstehen, muss man sich vorstellen, dass die Reaction aus zwei auf einander folgenden Phasen besteht. In der ersten Phase reducirt je 1 At. Kupfer je 1 Mol. Schwefelsäure:

$$1.\quad Cu + H_2SO_4 = CuO + H_2O + SO_2;$$

in der zweiten setzt sich das gebildete Kupferoxyd mit einem weiteren Molecül Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kupferoxyd und Wasser um:

$$2.\quad CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O.$$

Aus diesem Verhalten der Schwefelsäure zu Kupfer und anderen oxydirbaren Körpern ergiebt sich, dass ihre vier Sauerstoffatome nicht gleiche Function haben: zwei davon können an andere Körper abgegeben werden, und die beiden anderen bleiben mit Schwefel verbunden: sie gehören dem Radical der Schwefelsäure an, während die beiden ersten die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Radical SO_2 vermitteln. Dieser Thatsache geben wir Ausdruck, indem wir die Schwefelsäure also constituirt vorstellen:

$$\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}\overset{vi}{S}O_2.$$

b) Statt des Kupfers kann man zur Reduction der Schwefelsäure auch Kohle oder c) Schwefel anwenden. Erhitzt man Kohle mit Schwefel-

säure, so bildet sich neben schwefliger Säure auch Kohlensäure, welche mit der ersteren entweicht:

$$2\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}SO_2 + C = 2H_2O + CO_2 + 2SO_2.$$

Wendet man Schwefel an, so bildet sich nur schweflige Säure:

$$2\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}SO_2 + S = 2H_2O + 3SO_2.$$

Die hier aufgeführten Reactionen finden nur dann statt, wenn die betreffenden Gemenge, also einerseits Braunstein oder Kupferoxyd und Schwefel, andererseits Schwefelsäure und Kupfer oder Kohle und Schwefel, erhitzt werden. Will man das Schwefeldioxyd als Gas auffangen, so muss dies über Quecksilber geschehen, da es vom Wasser begierig absorbirt wird. Zur Darstellung des liquiden muss das Gas von Schwefelsäure, die bei der Darstellung desselben aus Schwefelsäure und Metallen in Spuren übergerissen wird, und vom Wasser befreit, hierauf in ein in einer Kältemischung stehendes Gefäss geleitet werden, wo es sich verdichtet. Zur Darstellung der wässerigen Lösung leitet man das Gas in frisch ausgekochtes destillirtes Wasser, welches die Gefässe nahezu anfüllt, bis zur Sättigung rasch ein und bewahrt die gesättigte Lösung in völlig gefüllten Flaschen auf.

Volumetrische Zusammensetzung. Wenn Schwefel in Sauerstoff verbrannt wird, so ändert sich das Volumen des Gases nicht; es muss sonach das Schwefeldioxyd ein ihm gleiches Volumen Sauerstoff enthalten.

Das Volumgewicht des Schwefeldioxydgases ist 32
Das des Sauerstoffs 16
Bleibt als Rest . . . 16

Dies ist aber das Gewicht von $\frac{1}{2}$ Vol. Schwefeldampf. Demnach enthält Schwefeldioxyd $\frac{1}{2}$ Vol. Schwefeldampf und 1 Vol. Sauerstoffgas zu einem Volumen verdichtet; oder es entstehen 2 Vol. Schwefeldioxydgas durch Vereinigung und Condensation von 1 Vol. Schwefeldampf und 2 Vol. Sauerstoffgas, welche Thatsache wir, wieder unter der Voraussetzung, dass gleiche Volumina von Gasen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten, durch die Gleichung interpretiren:

$$\underbrace{n\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}}_{\substack{1\ \text{Vol. S}\\ n\ \text{Mol. } S_2}} + \underbrace{2\,n\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}_{\substack{2\ \text{Vol. Sauerst.}\\ 2\,n\ \text{Mol. } O_2}} \underbrace{= 2\,n\,SO_2}_{\substack{2\ \text{Vol. Schwefeldioxyd}\\ =2\,n\ \text{Mol.}}}$$

Da 2 Vol. O = 32 Gewichtstheilen Sauerstoff, 1 Vol. Schwefel = 32 Gewichtstheilen Schwefeldampf sind, so repräsentiren die 2 Vol. Schwefeldioxyd 32 + 32 = 64 Gewichtstheile; das Gewicht eines Volumens berechnet sich daher zu $\frac{64}{2} = 32$. Die directe Bestimmung lieferte eine annähernde Zahl (auf atmosphärische Luft bezogen = 2,247 statt = 2,217), die von dem berechneten Resultate deshalb etwas mehr als gewöhnlich abweicht, weil das Schwefeldioxydgas sehr leicht verdichtbar ist und somit dem Mariotte'schen Gesetz, das in strengster Folgerichtigkeit überhaupt nur auf ideale Gase anwendbar ist, noch weniger genau folgt. Aus dieser Betrachtung ersieht man auch, dass 1 Vol. Schwefeldampf genau noch einmal so schwer ist wie 1 Vol. Sauerstoffgas.

Schwefelsäure. Schwefelsäurehydrat.

H_2SO_4 — Empirische Formel.

$\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}\overset{VI}{S}O_2$ — Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 98. Volumgewicht bei 0°: 1,854 (Wasser = 1). Proc. Zusammensetzung: Schwefel 32,6, Sauerstoff 65,3, Wasserstoff 2,1.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Die Schwefelsäure ist eine farblose, schwere ölig geruchlose Flüssigkeit. Sie ist nahezu noch einmal so schwer als Wa ser und übt auf organische, sowohl pflanzliche wie thierische Stoffe ei rasch zerstörende Wirkung aus; sie gehört aus diesem Grunde zu d nur mit grosser Vorsicht zu handhabenden Stoffen. Sie ist destillirba d. h. sie kann durch Erwärmung in Dampf verwandelt werden; alle ihr Siedepunkt liegt sehr hoch, nämlich bei 338°, und es findet bei di ser Temperatur immer eine partielle Zersetzung statt, indem etw Schwefelsäureanhydrid entweicht und dann eine Säure von 98,7 Pr Schwefelsäure überdestillirt. Aus diesem Verhalten folgt, dass d Schwefelsäure in höherer Temperatur eine Dissociation in Schwefelsäur anhydrid und Wasser erleidet. Wird die Schwefelsäure unter 0° abg kühlt, so erstarrt sie und stellt dann oft regelmässige sechsseitige Pri men dar. Die concentrirte Schwefelsäure, so wie sie in den Hand kommt, ist keine reine Schwefelsäure, sondern sie ist immer etwas wasse haltig. Kühlt man eine derartige Säure unter 0° ab, so bilden sich Kr stalle der reinen Schwefelsäure; diese einmal starr gewordene Säu schmilzt dann erst bei 10,5°. Einmal geschmolzen, bleibt sie auch unter noch flüssig, erstarrt aber sogleich, wenn man etwas krystallisirte Säu in die abgekühlte Masse wirft, wobei die Temperatur auf 10,5° steig

Eine der hervorragendsten Eigenschaften der Schwefelsäure ist ih grosse Begierde, Wasser zu absorbiren. In der That ist diese Neigu so gross, dass sie auch der Luft ihren Wasserdampf fortwährend en zieht und sich in demselben auflöst; in dem Maasse als sie hierdur immer wässeriger wird, vermindert sich natürlich ihre wasserentziehen Eigenschaft. In einem abgeschlossenen Raume kann durch Schwef säure Luft vollständig getrocknet werden; ebenso verlieren Gase, we sie mit Wasserdampf gemengt, durch Schwefelsäure geleitet werde diesen dadurch vollständig. Dem Leser ist diese Eigenthümlichkeit d Schwefelsäure in ihrer Anwendung bereits bekannt (vergl. S. 69, 128). Au die Zerstörung organischer Körper durch Schwefelsäure beruht zunäc auf ihrer grossen Begierde, Wasser anzuziehen. Die meisten organisch Stoffe zählen nämlich zu ihren Bestandtheilen Wasserstoff und Sauerst Kommt nun Schwefelsäure mit solchen Substanzen in Berührung, entzieht sie ihnen Wasserstoff und Sauerstoff, welche beide Stoffe si

zu Wasser vereinigen und von der Schwefelsäure aufgenommen werden; der Kohlenstoff wird entweder zum Theil als solcher abgeschieden oder er bildet mit dem noch verbliebenen Wasserstoff und Sauerstoff eine kohlenstoffreichere, mehr oder minder schwarzbraun gefärbte Verbindung. Daher rührt es, dass Kork, Holz, Zucker und andere organische Substanzen geschwärzt, verkohlt werden, wenn man sie in Schwefelsäure taucht, und auf derselben Ursache beruht die braune Färbung, welche die Säure annimmt, wenn sie in mit Korkstopfen verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird, oder mit Staub und dergleichen in schlecht oder nicht verschlossenen Gefässen in Berührung kommt. Wird Ameisensäure, CH_2O_2, mit Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich Kohlenoxyd; denn $CH_2O_2 - H_2O = CO$ (Kohlenoxyd); aus demselben Grunde zerfällt Oxalsäure, $C_2H_2O_4$, unter denselben Umständen in Kohlenoxyd und Kohlensäure: $C_2H_2O_4 - H_2O = CO + CO_2$ und Alkohol, C_2H_6O, entwickelt Aethylen: $C_2H_6O - H_2O = C_2H_4$ (Aethylen). Mit Wasser mischt sich die Schwefelsäure in allen Verhältnissen, dabei findet aber beträchtliche Erhitzung statt, welche beim Vermischen der stärksten Säure bis zum Aufkochen und Umherspritzen sich steigern kann. Wenn man das Wasser in die Schwefelsäure giesst, so erfolgt dies fast unfehlbar; es ist deshalb praktische Regel, wenn Gemische von Schwefelsäure und Wasser zu bereiten sind, die Säure in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren in das Wasser zu giessen, wobei die Erhitzung nicht so plötzlich stattfindet. Noch eine andere bemerkenswerthe Erscheinung findet beim Vermischen der Schwefelsäure mit Wasser statt. Das Volumen solcher Gemische ist nämlich nicht gleich der Summe der Volumina der Mischbestandtheile, sondern etwas kleiner; es findet dabei, wie man sagt, Contraction statt. Dieselbe beträgt, wenn man genau gleiche Raumtheile Schwefelsäure und Wasser mengt und das Gemisch auf seine ursprüngliche Temperatur sich abkühlen lässt, $^{29}/_{1000}$ oder, was dasselbe ist, 50 Raumtheile Schwefelsäure und 50 Raumtheile Wasser gemengt, geben nicht 100 Raumtheile, sondern 97,1 Raumtheile. Gemische von Schwefelsäure und Wasser heissen im Allgemeinen verdünnte Schwefelsäure; allein einige Erscheinungen haben die Chemiker veranlasst, anzunehmen, dass die Schwefelsäure sich nicht allein mit Wasser mischen, sondern sich auch mit bestimmten Mengen Wassers chemisch vereinigen könne. So findet man z. B., dass, wenn man 98 Thle. Säure mit 18 Thln. Wassers, d. i. im Verhältniss der Moleculargewichte beider Stoffe, vermischt, eine Säure entsteht, die ein Volumgewicht von 1,78 zeigt und bei + 4° krystallisirt. Ausserdem nahm man noch weitere Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser an. Es scheint in ihnen aber das Wasser die Rolle zu spielen, welche dem Krystallwasser in den Salzen zukommt; jedenfalls ist es sehr lose gebunden. Erhitzt man solche Säuren mit höherem Wassergehalte, so geht zuerst nur Wasser mit wenig Schwefelsäure über, aber der Siedepunkt steigt fortwährend, bis der Rückstand in der Retorte die Concentration von 98,5 Proc.

Schwefelsäure erreicht hat, dann erst geht bei der constant bleibenden Temperatur 338° nur Säure von der angegebenen Stärke über. Dieses Verhalten beweist zugleich, dass die durch Destillation rectificirte Säure immer noch $1\frac{1}{2}$ Proc. Wasser enthält, also auf diese Weise das reine Hydrat nicht erhalten werden kann.

Durch Vermischung der Schwefelsäure mit Wasser sinkt der Siedepunkt der Säure und vermindert sich ihr Volumgewicht. Nach vorhandenen Tabellen kann man aus dem Volumgewichte einer verdünnten Schwefelsäure ihren Gehalt an Schwefelsäure finden.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren und röthet, selbst nach dem Verdünnen mit ihrem 1000fachen Volumen Wasser, Lackmus noch ganz deutlich; theils wegen ihrer Stärke, d. h. ihrer starken Affinität zu den Basen, theils wegen ihres hohen Siedepunktes treibt sie die meisten anderen Säuren aus ihren Verbindungen aus. Wir benutzen sie daher fast ausschliesslich, um andere Säuren aus ihren Salzen darzustellen. Ihre Anwendung zur Darstellung der Salzsäure (S. 125) und Ueberchlorsäure (S. 135) etc. haben wir bereits kennen gelernt.

Wie in der rationellen Formel ausgedrückt ist, enthält die Schwefelsäure zwei Atome Wasserstoff, welche durch Sauerstoff mit dem Radical in Verbindung stehen. Da beide Atome Wasserstoff durch zwei Atome eines einwerthigen oder ein Atom eines zweiwerthigen Metalls bei der Salzbildung vertreten werden können, so ist die Schwefelsäure eine zweibasische Säure. Alle zweibasischen Säuren bilden zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Wir nennen ein Salz neutral, wenn darin sämmtlicher Wasserstoff der Säure, aus welcher es entstanden ist oder entstanden gedacht werden kann, durch eine gleiche Anzahl einwerthiger oder eine entsprechende Anzahl mehrwerthiger Metallatome ersetzt ist; wir nennen es sauer, wenn die Vertretung nur theilweise stattgefunden hat. So bildet die Schwefelsäure mit Natron zwei Salze, deren Constitution durch die Formeln:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} Na\,O \\ H\,O \end{matrix}\right\} \overset{vi}{S}\,O_2}_{\text{Saures schwefelsaures Natron}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} Na\,O \\ Na\,O \end{matrix}\right\} \overset{vi}{S}\,O_2}_{\text{Neutrales schwefelsaures Natron}}$$

ausgedrückt wird.

Sulfate.

Die schwefelsauren Salze oder Sulfate sind meist in Wasser löslich; ziemlich schwer löslich ist schwefelsaures Blei und Strontium, ganz unlöslich der schwefelsaure Baryt. Man bedient sich deshalb löslicher Barytsalze, insbesondere des Chlorbaryums, um Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze in ihrer Lösung nachzuweisen: Chlorbaryum bringt in derselben einen schweren, weissen Niederschlag hervor. Die weitaus meisten Metalle, ausgenommen sind nur Gold, Platin und einige dem letzteren nahestehende Metalle, werden von der Schwefelsäure angegriffen und in Sulfate verwandelt. Jedoch zeigen die Metalle hierbei ein verschiedenes Verhalten: die einen lösen sich schon in der verdünnten Säure

auf und entwickeln dann Wasserstoff, indem sie diesen in der Säure unmittelbar ersetzen; die anderen werden nur von der concentrirten Säure und erst beim Erhitzen angegriffen, sie verwandeln sich zunächst in Metalloxyde und reduciren eine entsprechende Menge Schwefelsäure zu schwefliger Säure; erst das entstandene Metalloxyd setzt sich mit einem anderen Theile der Säure zu Metallsulfat und Wasser um. Als Repräsentanten dieser zwei Gruppen von Metallen haben wir bei der Wasserstoffdarstellung das Zink und Eisen, bei der Schwefligsäurebereitung das Kupfer kennen gelernt.

Durch starke galvanische Ströme wird die concentrirte Schwefelsäure, wie es scheint, gänzlich zerlegt; durch Wasserstoff im Entstehungszustande wird sie zu Schwefelwasserstoff reducirt; lässt man in eine, metallisches Zink und verdünnte Schwefelsäure enthaltende Wulf'sche Flasche concentrirte Schwefelsäure durch eine Trichterröhre nachfliessen, so erhält sofort das vorher geruchlose Wasserstoffgas einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoffgas. Sehr viele Chemiker stellen sich vor, dass das Kupfer, analog dem Zink in der verdünnten, den Wasserstoff der concentrirten Schwefelsäure unmittelbar ersetze; das Auftreten der schwefligen Säure erklären sie dann durch die Annahme, dass der nascirende Wasserstoff einen Theil der Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducire. Die soeben hervorgehobene Thatsache beweist, dass diese Vorstellung falsch ist. Denn wenn in der concentrirten Säure durch nascirenden Wasserstoff eine Reduction derselben bis zu Schwefelwasserstoff stattfindet, so müsste, da diese Bedingungen bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer gegeben sind, als Hauptproducte der Reaction auch Schwefelwasserstoff entstehen; es entsteht aber schweflige Säure. Daraus folgt, dass diese als auf anderem Wege entstanden gedacht werden muss und es bleibt nur übrig anzunehmen, dass dieselbe in der ersten Phase der Reaction durch die reducirende Wirkung des Kupfers entstanden ist.

Vorkommen. Im freien unverbundenen Zustande findet sich die Schwefelsäure in einigen Flüssen Amerikas, so namentlich im Rio vinagre, der seinen Namen wegen des sauren Geschmackes seines Wassers führt, in einer heissen Quelle Neu-Granadas, in einigen Gewässern Tennessees und Javas; im Thierreiche ist er merkwürdiger Weise ein Bestandtheil des Secrets der Speicheldrüsen gewisser Mollusken, namentlich von *Dolium galea*, einer am Mittelmeere einheimischen Schneckenart. Es bedarf aber wohl kaum der Erwähnung, dass in allen Fällen die in der Natur vorkommende freie Schwefelsäure eine nur sehr verdünnte ist. An Basen gebunden, in der Form schwefelsaurer Salze, ist die Schwefelsäure in allen drei Naturreichen verbreitet und zwar im Mineralreiche vorzugsweise als Gyps, Schwerspath und Cölestin, von welchen ersterer ganze Gebirge bildet; im Pflanzen- und Thierreiche allgemein in den Ernährungsflüssigkeiten, den Pflanzensäften, dem Blute und seinen Derivaten, meistens in der Form schwefelsaurer Alkalien.

Vorkommen.

Darstellung.

Darstellung. Die Darstellung der Schwefelsäure wird nicht in den chemischen Laboratorien vorgenommen, sondern dieselbe geschieht fabrikmässig im Grossen (eine einzige Fabrik liefert oft 100 000 Centner und mehr jährlich) und die so in den Handel gebrachte Schwefelsäure führt den Namen englische Schwefelsäure, weil die erste derartige Fabrik in England angelegt wurde.

Die Schwefelsäuregewinnung im Grossen gehört dem Gebiete der Technologie an und kann wegen der ziemlich umständlichen Details hier nicht eingehend berücksichtigt werden. Durch directe Verbrennung kann der Schwefel nur bis zu schwefliger Säure oxydirt werden; diese aber ist, wie wir gesehen haben (S. 173), fähig, schon in wässeriger Lösung durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft, wenn auch langsam, in Schwefelsäure verwandelt zu werden; die Ueberführung erfolgt sehr rasch, wenn die schweflige Säure mit energischen Oxydationsmitteln in Berührung kommt; als solche eignen sich für die fabrikmässige Darstellung insbesondere die Salpetersäure, überhaupt die höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs. Auf dem Verhalten der schwefligen Säure zu den Oxyden des Stickstoffs beruhen die Principien der Darstellung der englischen Schwefelsäure.

Die Oxydirung der schwefligen Säure zu Schwefelsäure erfolgt in grossen Räumen, welche bis zu 5 m Höhe, 30 m Länge und eine Breite bis zu 10 m haben; die Wandungen dieser Räume sind von Bleiplatten gebildet, die mittelst des Knallgasgebläses zusammengelöthet werden. Man heisst diese Räume deshalb Bleikammern; sie stehen meist auf einem eisernen oder hölzernen Rost und sind von aussen mit Brettern verschalt oder von einem Holzgerüste umgeben. Drei solcher Kammern stehen in der Regel mit einander in Verbindung und am Ende dieses Kammersystems befindet sich ein hoher Schornstein, welcher die Aufgabe hat, den Luftzug zu unterhalten. In die Bleikammern wird schweflige Säure und gleichzeitig Wasserdampf, atmosphärische Luft und Salpetersäure eingeleitet. Die schweflige Säure wird durch Verbrennen von Schwefel oder durch Röstung von Schwefel- oder Kupferkiesen in besonderen Oefen dargestellt, der Wasserdampf wird vermittelst eines Dampfapparates erzeugt und die Salpetersäure erhält man, indem Natronsalpeter durch Schwefelsäure in Pfannen zerlegt wird, die durch das Feuer des Röst- oder Verbrennungsofens erhitzt werden.

Die in den Bleikammern stattfindenden Reactionen sind nun folgende: die schweflige Säure wird bei Anwesenheit einer genügenden Menge Wassers durch die Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt, während jene zu Stickoxyd reducirt wird:

$$\text{I.}\quad 3\,SO_2 + 2\,HNO_3 + n\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO + n\,H_2O.$$

Das Stickstoffoxyd hat nun die merkwürdige Eigenschaft, aus der atmosphärischen Luft Sauerstoff aufzunehmen und sich zu Untersalpetersäure zu oxydiren:

$$\text{II.}\quad \underbrace{NO}_{\text{Stickstoff-oxyd}} + O = \underbrace{NO_2}_{\text{Untersalpeter-säure}}$$

Die Untersalpetersäure aber zerfällt mit Wasser in Salpetersäure und Stickoxyd:

$$\text{III.}\quad 3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO.$$

Auf diese Reactionen lässt sich das Wesen des in den Schwefelsäurekammern vor sich gehenden Processes zurückführen; selbstverständlich sind diese Deutungen, obwohl sie experimentell begründet sind, doch nur schematisch und im Grossbetriebe verlaufen die Reactionen nicht so glatt als unsere Gleichungen es ausdrücken; so geht z. B. aus denselben hervor, dass die einmal eingeführte Salpetersäure immer wieder regenerirt wird, wenn die Bedingungen ihrer Wiedererzeugung gegeben sind; vom Standpunkte der Theorie liesse sich also erwarten, dass durch eine gegebene Menge Salpetersäure nach und nach unendliche Mengen Schwefelsäure erzeugt werden könnten. Dies ist jedoch keineswegs der Fall; so sorgfältig auch die Vorrichtung construirt sein mag, welche die Aufgabe hat, dem in den Kamin entweichenden Luftstrome die mitgeführten Oxyde des Stickstoffs zu entziehen, und die dem Fachmanne als der Gay-Lussac'sche Thurm bekannt ist, kleine Antheile werden doch mit entführt, ferner lösen sich geringe Mengen in der gebildeten Schwefelsäure auf; daraus ergiebt sich die Nothwendigkeit, immer neue Mengen von Salpetersäure einzuleiten, was aus der Theorie des Processes, aus dem Schema der Formelgleichungen nicht hervorgeht. Wird der Betrieb nicht richtig geleitet, fehlt es namentlich an Wasser, so bilden sich die sogenannten Bleikammerkrystalle, welche als Nitrosulfonsäure betrachtet werden können, d. i. als Schwefelsäure, in welcher ein Atom Hydroxyl durch Untersalpetersäure ersetzt ist: $\left.\begin{matrix} HO \\ NO_2 \end{matrix}\right\} SO_2$. Durch Wasser zerfallen diese Krystalle zwar unter Aufbrausen in Schwefelsäure und salpetrige Säure oder Stickoxyd; ihre Bildung ist jedoch möglichst zu vermeiden, denn wenn sie durch Wasser nicht alsbald zerlegt werden, so lösen sie sich in der gebildeten Schwefelsäure auf, verunreinigen diese und zugleich wird eine gewisse Menge Salpetersäure dem Betriebe entzogen. Eine Störung des letzteren kann endlich dadurch eintreten, dass die Salpetersäure bei einer grösseren Menge von Wasser durch die schweflige Säure bis zu Stickoxydul reducirt wird; diesem aber geht die Fähigkeit, sich unmittelbar höher zu oxydiren, ab und so entsteht gleichfalls ein Verlust an höheren Oxyden des Stickstoffs, auf deren Anwesenheit der ganze Process dem Wesen nach beruht.

Die in den Kammern dargestellte Schwefelsäure schlägt sich am Boden nieder, sie hat ein specifisches Gewicht von 1,55 und enthält höchstens 64 Proc. des reinen Hydrats H_2SO_4; ihre Concentration erfolgt zunächst in Bleipfannen, dort wird sie so weit abgedampft, bis sie ein specifisches Gewicht von 1,75 hat; in diesem Zustande enthält sie 77 Proc.

der reinen Säure. Ueber diesen Gehalt hinaus kann die Concentration in bleiernen Pfannen nicht fortgesetzt werden, weil das Blei nunmehr beträchtlich angegriffen werden würde. Die weitere Concentration muss daher in Gefässen von Glas oder Platin ausgeführt werden. Die Säure des Handels hat ein specifisches Gewicht von 1,84 und wird unter dem Namen englische Schwefelsäure verkauft. Wie aus der Natur des Processes und der verwendeten Rohmaterialien hervorgeht, ist dieselbe nicht chemisch rein; die durch Röstung von Schwefelkies erhaltene enthält nicht unbedeutende Mengen arseniger Säure, ferner ist sie durch schwefelsaures Blei und Oxyde des Stickstoffs verunreinigt. Verdünnt man englische Schwefelsäure mit Wasser, so trübt sie sich meist stark und es bildet sich ein schwerer Niederschlag von weissem, schwefelsaurem Blei, welches in der verdünnten Schwefelsäure unlöslich ist; die Anwesenheit von arseniger Säure ist daran zu erkennen, dass eingeleiteter Schwefelwasserstoff in der verdünnten Säure eine gelbe Färbung und bei grösserer Menge einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen hervorruft.

Um chemisch reine Schwefelsäure darzustellen, muss man die arsenfreie Säure des Handels der Destillation unterwerfen; man destillirt dieselbe in Retorten aus Glas oder Platin. Während der Destillation tritt meist ein heftiges Stossen der kochenden Säure ein, die Stösse werden zuweilen so heftig, dass die Retorte dabei gehoben wird und dadurch, falls sie aus Glas ist, beim Niederfallen auf ihre Unterlage zerbricht. Man hilft diesem Uebelstande etwas ab, wenn man einige Stücke Platindraht in die Säure legt. Das gefährliche Stossen der kochenden Säure lässt sich fast ganz beseitigen, wenn die Erhitzung der Flüssigkeit von der Seitenwand, nicht vom Boden der Retorte aus erfolgt.

Anwendung.

Anwendung. Die Schwefelsäure ist die wichtigste von allen Säuren; ein grosser Theil derselben wird in der Fabrik selbst zur Herstellung der Soda aus Kochsalz verbraucht. Hand in Hand mit dieser Fabrikation geht die Darstellung der Salzsäure und somit des Chlors und des Bleichkalkes, des Glaubersalzes; ferner werden fast alle anderen Säuren mittelst Schwefelsäure erhalten, auch bedient man sich ihrer zum Aufschliessen der Knochenerde, zur Herstellung des Stearins, zur Fabrikation des Stärkezuckers und des Pergamentpapiers etc. In sehr verdünntem Zustande wirkt sie innerlich genommen adstringirend, kühlend und antiseptisch, sie ist ein Bestandtheil des *Elixir acidum Halleri*, der *Aqua vulneraria acida* etc.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Die Schwefelsäure scheint schon der arabische Alchemist Geber, welcher im achten Jahrhundert unserer Zeitrechnung lebte, gekannt zu haben; jedoch die Fabrikation der englischen Schwefelsäure ist verhältnissmässig sehr jungen Datums. Ein Dr. Ward wird als der erste genannt, welcher 1758 für diese Fabrikation ein Patent erwarb; er soll die Schwefelsäure noch in gläsernen Gefässen bereitet haben. Andererseits wird angegeben, dass ein Dr. Roebuck schon 1746 zu Birmingham die erste Schwefelsäurefabrik mit Bleikammernbetrieb errichtet habe.

Schwefeltrioxyd. Schwefelsäureanhydrid.

SO_3	$\overset{VI}{S}O_2O$
Empirische Formel.	Rationelle Formel.

Moleculargewicht $= 80$. Volumgewicht: 1,954 (Wasser $= 1$). Proc. Zusammensetzung: Schwefel 40, Sauerstoff 60.

Eigenschaften.

Das Schwefelsäureanhydrid bildet lange, durchsichtige, farblose Prismen, welche bei $+ 16^0$ zu einer öligen Flüssigkeit schmelzen, die dann bei $+ 46^0$ siedet; beim Aufbewahren unter 25^0 geht es in eine wahrscheinlich polymere Modification über, welche ausserordentlich feine Nadeln oder eine verfilzte weisse Masse darstellt; dieselbe bleibt bis zu einer Temperatur von $+ 50^0$ starr, wird sie aber über 50^0 erwärmt, so wird sie allmählich wieder flüssig und in die erste Modification zurückgeführt. An der Luft stösst das Schwefeltrioxyd dicke, weisse Dämpfe aus; es verdampft nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur, zieht dann den Wasserdampf der Luft an, verbindet sich mit demselben und verdichtet sich hierauf als Schwefelsäurehydrat in Form von Nebel. Ueberhaupt ist seine Verwandtschaft zu Wasser, wie dies bei der Mehrzahl der festen Anhydride der Fall ist, sehr gross; wirft man etwas davon in Wasser, so entsteht ein Geräusch, wie wenn man glühendes Eisen eingetaucht hätte; bei der Vereinigung wird also eine beträchtliche Menge Wärme frei. Lässt man einen Tropfen Wasser in eine Flasche mit Schwefeltrioxyd fallen, so findet Lichtentwickelung und Explosion statt. Mit Baryt, BaO, verbindet es sich unter Feuererscheinung zu schwefelsaurem Baryt, $BaSO_4$. Dampfförmig durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt es in 1 Raumthl. Sauerstoff und 2 Raumthle. Schwefeldioxyd; diese Zersetzung rechtfertigt es, wenn das Schwefeltrioxyd als die Sauerstoffverbindung der schwefligen Säure betrachtet wird, welche Vorstellung in der rationellen Formel SO_2O einen symbolischen Ausdruck findet. Durch trockenes Schwefelwasserstoffgas wird es sogleich zerlegt; es bildet sich Wasser und Schwefel scheidet sich ab, der in der überschüssigen Säure sich mit blauer Farbe löst und damit Schwefeldioxyd bildet. Nach neueren Untersuchungen rührt die blaue Färbung von der Bildung einer besonderen Oxydationsstufe des Schwefels, des Schwefelsesquioxyds, S_2O_3, her. Dasselbe ist eine sehr unbeständige Verbindung, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur in schweflige Säure und Schwefel zerfällt. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man trockene Schwefelblumen in flüssiges Schwefeltrioxyd einträgt und die entstehende Reaction durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser mässigt.

Das Schwefelsäureanhydrid röthet in vollkommen trockenem Zustande Lackmuspapier nicht. Diese Thatsache erscheint sehr auffallend;

das Auffallende verschwindet aber, wenn man sich erinnert, dass der Lackmusfarbstoff und das Schwefelsäureanhydrid zu ihrer Lösung und in Folge dessen zu ihrer Reactionsfähigkeit des Wassers bedürfen; *corpora non agunt nisi fluida* — ist ein alter Erfahrungssatz, vergl. S. 12. — Auf den Organismus wirkt das Schwefeltrioxyd höchst ätzend und giftig.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält Schwefelsäureanhydrid, wenn man ein Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff über mässig erhitzten Platinschwamm leitet. Beide Gase, die sonst keine Einwirkung auf einander zeigen, verbinden sich unter Vermittelung des Platinschwammes, während dieser selbst nicht verändert wird. Wir haben also hier wieder eine Contactwirkung vor uns. Statt des reinen Platinschwammes kann man sich auch des platinirten Asbestes bedienen. Gewöhnlich stellt man das Schwefelsäureanhydrid durch vorsichtige Destillation des sogenannten Nordhäuser Vitriolöls in einer Retorte mit abgekühlter Vorlage dar.

Nordhäuser rauchende Schwefelsäure.

Eigenschaften und Darstellung.

Die Nordhäuser Schwefelsäure ist eine meist braun gefärbte, schwere ölige Flüssigkeit von 1,9 Volumgewicht, welche an der Luft dicke, weisse Dämpfe in Folge ihres Gehaltes an Schwefelsäureanhydrid ausstösst. Die Kenntniss der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure ist viel älter als die der gewöhnlichen; die ersten ausführlichen Angaben hierüber giebt Basilius Valentinus, der im 15. Jahrhundert lebte. Früher wurde sie hauptsächlich in Nordhausen am Harz dargestellt. Die Nordhäuser Schwefelsäure gewinnt man, indem man schwefelsaures Eisen (Eisenvitriol) schwach calcinirt und hierauf in thönernen Retorten der Destillation unterwirft. Der Eisenvitriol ist eine Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel $Fe\,O_2\,S\,O_2 + 7\,H_2\,O$ ausgedrückt wird. Durch die Calcinirung wird er in basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, $H_2\,Fe_2\,S_2\,O_{10}$, verwandelt, während das Wasser zum grössten Theil entweicht. Durch die Destillation wird das basisch-schwefelsaure Eisenoxyd in Eisenoxyd, Schwefelsäurehydrat und Schwefelsäureanhydrid zerlegt; letzteres löst sich in dem überdestillirten Schwefelsäurehydrat auf. In der Retorte bleibt das rothe Eisenoxyd zurück, welches die alten Chemiker als *Caput mortuum* bezeichneten:

$$H_2\,Fe_2\,S_2\,O_{10} = Fe_2\,O_3 + H_2\,S\,O_4 + S\,O_3.$$

Die Nordhäuser Schwefelsäure ist demnach keine besondere chemische Verbindung, sondern Schwefelsäurehydrat, welches grössere oder geringere Mengen von Schwefelsäureanhydrid gelöst enthält; durch Destillation wird daraus das Anhydrid entfernt und das Hydrat bleibt zurück.

Verwendung.

Gegenwärtig wird nur noch sehr wenig Nordhäuser Schwefelsäure verbraucht, da sie viel höher zu stehen kommt, wie die englische. Man

benutzt sie fast nur noch zum Auflösen des Indigo; hierzu eignet sie sich schon aus dem Grunde besser, weil sie frei von Oxyden des Stickstoffs ist, die eine entsprechende Menge Indigo oxydiren, d. i. zerstören würden, ferner löst sie die doppelte Menge dieses Farbstoffes auf.

Pyroschwefelsäure.

Wird die rauchende Schwefelsäure abgekühlt, so setzen sich grosse, farblose Krystalle ab, deren Zusammensetzung durch die Formel $H_2S_2O_7$ ausgedrückt wird. Erhitzt man saures schwefelsaures Natron, so lange noch Wasser daraus fortgeht, so erhält man ein ziemlich beständiges Salz, das sich in Wasser unverändert auflöst und dessen empirische Formel durch $Na_2S_2O_7$ ausgedrückt wird. Wie man sieht, entspricht diese der Zusammensetzung der obigen Krystalle. Daraus hat man den Schluss gezogen, dass jene Krystalle die freie Säure des angeführten Natronsalzes darstellen. Man bezeichnet die Verbindung als Pyroschwefelsäure oder Dischwefelsäure. Sie kann aufgefasst werden als Schwefelsäure, welche zweimal das zweiwerthige Radical SO_2 enthält, von dessen vier Affinitäten zwei durch 1 Sauerstoffatom befriedigt sind, wodurch das zweiwerthige Radical $\left.\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}\right\}O$ entsteht, dessen zwei Werthe, analog den übrigen zweibasischen Säureradicalen, durch 2 Atome Hydroxyl befriedigt sind: $\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\overset{vi}{S}O_2\\\overset{vi}{S}O_2\end{matrix}\right\}O$. Ihrer empirischen Zusammensetzung nach kann sie auch betrachtet werden als entstanden aus 2 Mol. Schwefelsäure unter Austritt von 1 Mol. Wasser:

$$2H_2SO_4 - H_2O = H_2S_2O_7.$$

Werden die Wasserstoffatome der freien Säure durch Metallatome ersetzt, so entstehen die dischwefelsauren Salze oder die Pyrosulfate. — Erhitzt man das neutrale dischwefelsaure Natron stärker, so zerfällt es in das neutrale schwefelsaure Natron und in Schwefelsäureanhydrid:

$$\left.\begin{matrix}NaOSO_2\\NaOSO_2\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}NaO\\NaO\end{matrix}\right\}SO_2 + SO_3.$$

Unterschwefelsäure.

Syn. Dithionsäure.

$H_2S_2O_6$	$\begin{matrix}HO\overset{vi}{S}O_2\\HO\overset{vi}{S}O_2\end{matrix}$
Empirische Formel.	Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 162. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 39,50, Sauerstoff 59,25, Wasserstoff 1,25.

Eigenschaften.

Die Unterschwefelsäure kennt man nur in Verbindung mit Basen; das reine Hydrat ist unbekannt. Eine Lösung desselben in Wasser er-

erhält man, wenn man das Barytsalz, $Ba\,S_2\,O_6$, mit Schwefelsäure zersetzt, von dem gefällten schwefelsauren Baryt abfiltrirt und die klare Lösung unter dem Recipienten der Luftpumpe concentrirt. Die Concentration erreicht nur einen gewissen Grad, überschreitet man diesen, so zersetzt sich die Verbindung in Schwefelsäure und schweflige Säure:

$$H_2\,S_2\,O_6 = H_2\,S\,O_4 + S\,O_2.$$

Die gleiche Zersetzung tritt ein, wenn man das wässerige Hydrat erhitzt; dasselbe stellt eine geruchlose, saure Flüssigkeit dar. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* wird die wässerige zu schwefliger Säure reducirt; bei fortgesetzter Einwirkung des Wasserstoffs verwandelt sich letztere in Schwefelwasserstoff.

Darstellung.

Darstellung. Den Ausgangspunkt zur Darstellung der unterschwefelsauren Salze bildet das unterschwefelsaure Manganoxydul; man erhält dasselbe durch Einleiten von schwefliger Säure in kaltes Wasser, welches fein zertheiltes Mangansuperoxyd enthält:

$$Mn\,O_2 + 2\,S\,O_2 = Mn_2\,S_2\,O_6.$$

Das unterschwefelsaure Manganoxydul wird mit Barythydrat versetzt, wodurch Manganoxydulhydrat gefällt wird, während unterschwefelsaurer Baryt in Lösung bleibt, der nach dem Abdampfen und Erkalten in Krystallen sich ausscheidet. — Will man das wässerige Hydrat daraus darstellen, so verfährt man wie oben angegeben ist.

Die Unterschwefelsäure gilt für eine zweibasische Säure, obwohl stricte Beweise für diese Annahme nicht beigebracht werden können; insbesondere ist es noch nicht gelungen, saure Salze derselben herzustellen. Damit fehlt das Hauptkriterium mehrbasischer Säuren. Kolbe äussert deshalb die Vermuthung, das Molecül der Unterschwefelsäure möge nur halb so gross sein als es gewöhnlich angenommen wird und der Schwefel fungire darin als ein fünfatomiges Element.

Unterschweflige Säure.

Syn. Dithionige Säure. Thioschwefelsäure.

$$H_2\,S_2\,O_3 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}H\overset{II}{S}\\ H\,O\end{matrix}\right\}\overset{VI}{S}O_2$$

Empirische Formel. Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 114.

Eigenschaften.

Die obigen Formeln für die freie Säure sind aus der Zusammensetzung der Salze abgeleitet; die unterschweflige Säure ist nur in Verbindung mit Basen bekannt, sowie man versucht, sie aus ihren Verbindungen abzuscheiden, zerfällt sie in Schwefel und Schwefeldioxyd:

$H_2S_2O_3 = H_2O + S + SO_2$. Werden die Salze der unterschwefligen Säure mit stärkeren Säuren zusammengebracht, so entweicht Schwefeldioxyd unter Aufbrausen und Schwefel wird abgeschieden.

Das wichtigste Salz ist das unterschwefligsaure Natron. Man erhält diese Verbindung, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Natron mit Schwefelblumen kocht:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Eine andere Art der Darstellung besteht darin, dass man schweflige Säure in eine Auflösung von Schwefelnatrium einleitet, wobei sich Schwefel abscheidet. Um den hier stattfindenden Process zu verstehen, muss man die einzelnen Phasen, welche er durchläuft, hervorheben. Schweflige Säure und Schwefelnatrium bilden schwefligsaures Natron und Schwefelwasserstoff:

$$Na_2S + H_2O + SO_2 = Na_2SO_3 + H_2S.$$

Schwefelwasserstoff zerlegt sich mit überschüssiger schwefliger Säure zu Wasser und Schwefel:

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S.$$

Der ausgeschiedene Schwefel wird zum Theil von dem gebildeten schwefligsauren Natron aufgenommen, wodurch sich unterschwefligsaures Natron (s. oben) bildet.

Die obige rationelle Formel drückt aus, dass das angenommene Unterschwefligsäurehydrat als Schwefelsäure aufzufassen sei, in welcher von den zwei einwerthigen Radicalen OH das eine durch das gleichfalls einwerthige SH ersetzt werde. Bei den Salzen wird demnach das eine Atom Metall durch Sauerstoff, das andere durch den Schwefel mit dem Radical SO_2 in Verbindung gesetzt: $\left.\begin{matrix} NaS \\ NaO \end{matrix}\right\} SO_2$.

Alle löslichen unterschwefligsauren Salze besitzen die Eigenschaft, die Haloidsalze des Silbers, also Chlor-, Jod- und Bromsilber, aufzulösen. Wegen dieser Eigenschaft findet das unterschwefligsaure Natron in der analytischen Chemie und namentlich in der Photographie zum Fixiren der Lichtbilder Anwendung.

Polythionsäuren.

Unter dieser Bezeichnung fassen wir nach Kolbe diejenigen Sauerstoffverbindungen des Schwefels zusammen, welche im Molecül mehr als zwei Atome Schwefel enthalten. In der Deutung der Constitution dieser Verbindungen folgen wir gleichfalls der Auffassung Kolbe's. Die betreffenden Verbindungen sind: die Trithionsäure, $H_2S_3O_6$, die Tetrathionsäure, $H_2S_4O_6$, und die Pentathionsäure, $H_2S_5O_6$. Diese drei Säuren enthalten die beiden Sulfurylatome der Unterschwefelsäure, welche in

der Trithionsäure durch ein Atom, in der Tetrathionsäure durch ein Doppelatom, in der Pentathionsäure durch ein Trippelatom Schwefel zu einem Molecül vereinigt werden. Diese Deutung erhält durch folgende Formeln einen symbolischen Ausdruck:

$$\text{Trithionsäure} \quad . \; . \; . \quad H_2S_3O_6 = \left.\begin{matrix} HOSO_2 \\ HOSO_2 \end{matrix}\right\} S$$

$$\text{Tetrathionsäure} \; . \; . \; . \quad H_2S_4O_6 = \left.\begin{matrix} HOSO_2 \\ HOSO_2 \end{matrix}\right\} S_2$$

$$\text{Pentathionsäure} \; . \; . \; . \quad H_2S_5O_6 = \left.\begin{matrix} HOSO_2 \\ HOSO_2 \end{matrix}\right\} S_3.$$

Diese Betrachtungsweise hat zur Voraussetzung, dass das Doppelatom und Trippelatom Schwefel als zweiwerthige Radicale, dem einfachen Schwefelatom gleich, fungiren können.

Die genannten Säuren lassen sich nur auf indirectem Wege darstellen; ihre Hydrate sind in reinem Zustande nicht bekannt.

Trithionsäure. Trithionsaures Kali, $K_2S_3O_6$, bildet sich durch Kochen einer Auflösung von saurem schwefelsaurem Kali mit Schwefelpulver oder auch durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von unterschwefligsaurem Kali. Aus diesem Salze durch Kieselfluorwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt, zerfällt das Hydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur und noch rascher beim Erwärmen in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure.

Tetrathionsäure. Tetrathionsaures Natron, $Na_2S_4O_6$, wird erzeugt, wenn man in eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron Jod bis zur Sättigung einträgt:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Die freie Säure wird durch Zersetzung des Barytsalzes mittelst Schwefelsäure gewonnen; dieselbe bleibt, wie es scheint, im verdünnten Zustande unzersetzt, beim Concentriren zerfällt sie aber gleichfalls in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure.

Pentathionsäure. Pentathionsäure, $H_2S_5O_6$, bildet sich unter Abscheidung von Schwefel, wenn man in eine gesättigte Auflösung von Schwefeldioxyd in Wasser Schwefelwasserstoffgas leitet:

$$5\,SO_2 + 5\,H_2S = H_2S_5O_6 + 4\,H_2O + 5\,S.$$

Die freie Säure lässt sich unter der Luftpumpe bis zu einem gewissen Grade concentriren, überschreitet man diesen, so wird sie, wie die beiden vorhergehenden Säuren, in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure zersetzt.

Chemische Technik und Experimente.

Die Eigenschaften des Schwefels lassen sich durch folgende **Experimente** zweckmässig veranschaulichen:

Destillation des Schwefels.

1. **Destillation des Schwefels** aus einer Glasretorte mit lose angelegter Vorlage (ohne Korkverbindung) über der Weingeist- oder Gaslampe. Kühlt man die Vorlage ab, so verdichtet sich der überdestillirende Schwefeldampf zu Schwefelblumen; kühlt man nicht ab, so schmilzt er und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Im Retortenhalse zeigen sich gewöhnlich schöne Schwefelkrystallisationen.

Schwefelblumen.

2. **Darstellung der Schwefelblumen** im Kleinen. Hierzu eignet sich der in Fig. 86 abgebildete Apparat. Der grosse seitlich tubulirte Ballon vertritt die Schwefelkammer. Die möglichst klein zu wählende, zur Hälfte mit Schwefel gefüllte Retorte mit kurzem Halse ist mittelst eines durchbohrten Stopfens in der Tubulatur des Ballons so befestigt, dass das Halsende in denselben hineinragt. Wird der Schwefel bis zum Kochen erhitzt, so gelangt der Dampf in den Ballon und bildet hier an den Wandungen desselben einen gelben Beschlag von Schwefelblumen. Die Oeffnung des Kolbens verschliesst man mit dem Deckel eines Porcellantiegels.

Krystallisation a) aus dem Schmelzflusse,

3. **Krystallisation des Schwefels** aus dem Schmelzflusse. Man schmilzt eine nicht zu kleine Menge Schwefel in einem hessischen Tiegel und lässt den flüssig gewordenen sehr langsam erkalten; zu diesem Zwecke setzt

Fig. 86.

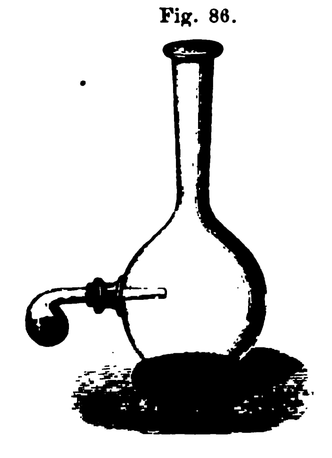
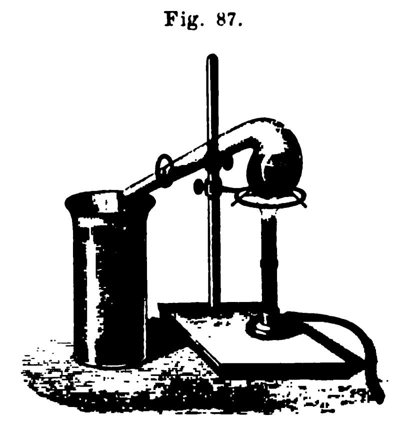


Fig. 87.



man den Tiegel in ein ungeheiztes Sandbad ein. Hat sich auf der Oberfläche eine feste Kruste gebildet, so durchstösst man dieselbe mit einem Glasstabe und lässt den noch flüssigen Schwefel so vollständig wie möglich abfliessen. Nach dem völligen Erkalten nimmt man die ganze obere Kruste ab und findet nun den Hohlraum des Tiegels mit schönen, langen, durchsichtigen Krystallen ausgekleidet. Nach wenigen Stunden werden die Krystalle trübe, weil der monokline Schwefel in die Modification des rhombischen übergeht (s. S. 167).

b) Aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff.

4. **Krystallisation des Schwefels aus Schwefelkohlenstoff.** Man löst Schwefel bis zur Sättigung in Schwefelkohlenstoff auf, was man daran erkennt, dass eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe sofort erstarrt. Die klar abgegossene Lösung bringt man in eine Glasschale und überlässt sie der freiwilligen Verdunstung.

Plastischer Schwefel.

5. **Darstellung des plastischen Schwefels.** Eine hierzu geeignete Vorrichtung ist in Fig. 87 abgebildet. Die kleine Retorte ist zur Hälfte mit Schwefel gefüllt und wird bis zum Kochen desselben erhitzt. Der Schwefeldampf verdichtet sich im Retortenhalse zu flüssigem Schwefel, der, aus dem

Retortenschnabel in dünnem Strahle ausfliessend, in ein mit kaltem Wasser gefülltes Glasgefäss gelangt. Unter dem Wasser bildet er sehr schöne, kugeligtraubige, durchsichtige, bernsteingelbe, plastische Massen. Die schöne Bernsteinfarbe zeigt aber die plastische Modification nur dann, wenn man den Schwefel vorher nicht mit den Fingern berührt hat; am besten ist es, die zerkleinerten Stücke mittelst einer Zange oder Pincette in die Retorte einzutragen. Den Retortenhals spannt man besser in einem Retortenhalter fest; beim Beginne des Siedens des Schwefels macht sich ein leichtes Stossen bemerkbar, wodurch die Retorte gehoben werden und beim Niederfallen auf die Unterlage zerbrechen kann. Einfacher ist es und rascher zum Ziele führt es, wenn man den Schwefel in einem zu bedeckenden Tiegel bis zum zähflüssigen Zustande erhitzt und ihn dann in kaltes Wasser giesst; doch muss die Erhitzung unter einem Abzug vorgenommen werden.

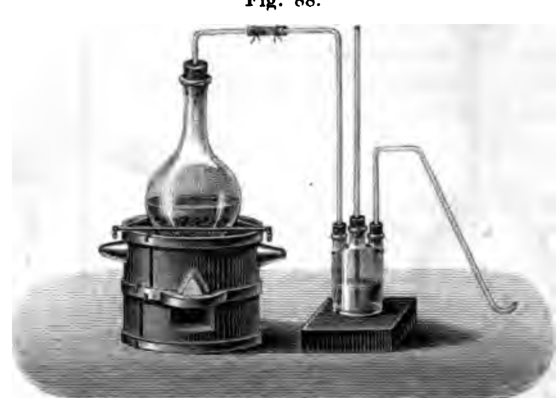
Schwefelmilch.

6. **Darstellung der Schwefelmilch.** Man zersetzt eine Auflösung der Schwefelleber mit verdünnter Schwefelsäure. Dieses Experiment muss gleichfalls unter einem Abzug vorgenommen werden.

Schwefeldampf und Metalle.

7. **Der Schwefel verbindet sich mit Metallen unter Feuererscheinung.** Man verwandelt Schwefel durch Erhitzen in einem dünn-

Fig. 88.



wandigen Glaskölbchen in Dampf und wirft dann zusammengeballtes unechtes Blattgold hinein, welches alsbald erglüht. Führt man in den Schwefeldampf ein Stückchen brennendes Natrium in einem eisernen Löffelchen ein, so erfolgt die Vereinigung des Natriums mit dem Schwefel unter blendender Lichtentwickelung und mit so starker Hitze, dass zuletzt auch das Löffelchen selbst erglüht und als Schwefeleisen abschmilzt. Schüttet man in den Schwefeldampf sehr fein zertheiltes Eisen (*Limatura ferri*), so zeigt sich eine prachtvolle Feuererscheinung, indem der feine Eisenstaub allen Theilen des Kölbchens anhaftet, so dass das letztere für einen Augenblick lebhaft erglüht.

Darstellung der schwefligen Säure.

Zur Darstellung der schwefligen Säure benutzt man den in Fig. 88 abgebildeten Apparat. In den Kolben bringt man Kupferdrehspäne oder Quecksilber und so viel concentrirte Schwefelsäure, dass der Kolben zu etwa $\frac{1}{3}$ gefüllt ist. Die an den Kolben sich anschliessende dreihalsige Flasche enthält etwas Wasser und dient dazu, das Gas zu waschen. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Das Erwärmen des Kolbens geschieht entweder durch einige glühende Kohlen oder mittelst einer Weingeist- oder Gaslampe, jedenfalls vor-

sichtig, und es ist darauf zu sehen, dass die Kupferdrehspäne sowie die Schwefelsäure rein sind, weil sonst das Gemisch gern schäumt und übersteigt.

Die zum Auffangen der Gase über Quecksilber dienenden pneumatischen Wannen sind entweder von Marmor, Gusseisen, Porcellan oder Holz. Die aus Gusseisen gefertigten besitzen gewöhnlich die in Fig. 89 abgebildete Form. Die gewöhnlichste Form der Porcellanwannen zeigt Fig. 90.

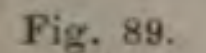


Fig. 89.



Fig. 90.



Im Allgemeinen giebt man ihnen zweckmässig eine solche Form, dass sie möglichst wenig Quecksilber zur Füllung erfordern und doch hinreichend tief sind. Die Glascylinder, welche man zum Auffangen der Gase über Quecksilber anwendet, müssen stark im Glase sein, weil sie sonst sehr leicht durch das Gewicht des Quecksilbers zerbrochen werden.

Fig. 91.



Liquide schweflige Säure.

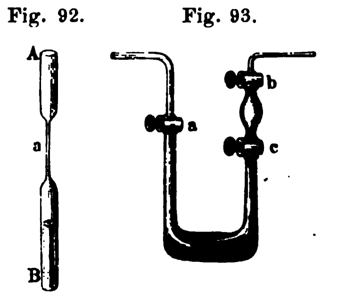
Zur Darstellung der liquiden schwefligen Säure dient der Apparat Fig. 91. Das Gas wird auf die gewöhnliche Weise aus Schwefelsäure und Quecksilber entwickelt, in der Flasche *a* gewaschen und geht von hier durch zwei U-förmige Röhren *b* und *d*, von welchen die erste schwefelsaures Kali, die

zweite Chlorcalcium in groben Stücken enthält, durch welche Substanzen es von aller Schwefelsäure und aller Feuchtigkeit vollkommen befreit wird. Aus diesen Röhren gelangt das Gas in den Apparat *c*, derselbe besteht aus der U-förmigen Röhre *f*, die an ihrer unteren Biegung eine Tubulatur besitzt und sich in der, mit einer Kältemischung gefüllten, unten tubulirten Glocke *g* befindet. Die Tubulatur der U-Röhre *f* geht durch die mit einem Korke verschlossene Tubulatur der Glocke *g*, und mündet luftdicht in die Proberöhre *h*, welche in einen mit Schnee und Kochsalz gefüllten Cylinder *i* herabreicht. Das in der Röhre *f* verdichtete Schwefeldioxyd tropft in die Proberöhre *h*, welche man, wenn sie damit gefüllt ist, abnehmen und durch eine andere ersetzen kann. Die U-Röhre für sich mit der Tubulatur versinnlicht *A*. Durch die Leitungsröhre *e* leitet man das überschüssige Schwefeldioxydgas, um von demselben nicht belästigt zu sein, entweder in Kalkmilch oder in einen schädliche Gase abführenden Zugcanal.

Aufbewahrung der flüssigen schwefligen Säure.

Will man flüssiges Schwefeldioxyd in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit aufbewahren, so fährt man am zweckmässigsten wie folgt: Ein starkes, an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr zieht man dergestalt aus, wie es Fig. 92 versinnlicht. Der obere Theil *A* dieser Röhre dient als Trichter. Wird die Säure durch denselben eingegossen, so verwandelt sich der erste in die Röhre *B* gelangende Tropfen in Dampf und treibt die Luft aus; wird nun die Röhre in eine Kältemischung gebracht, so verdichten sich die Dämpfe des Schwefeldioxyds und es füllt sich der leere Raum mit flüssigem Schwefeldioxyd an. Wenn die Röhre zu $^{2}/_{3}$ voll ist, schmilzt man sie mit dem Löthrohre bei *a* ab, während der Theil *B* fortwährend in der Kältemischung bleibt.

Fig. 92. Fig. 93.



Ein sehr bequemer Apparat zur Condensation der schwefligen Säure und zum Experimentiren damit ist der in Fig. 93 abgebildete. Der Apparat ist einschliesslich der Hähne ganz aus Glas gefertigt (von Geissler). Hat sich in der in einer Kältemischung stehenden und die Röhre *h* in der Fig. 91 vertretenden Vorrichtung eine genügende Menge schwefliger Säure verdichtet, so werden die Hähne sämmtlich geschlossen, und der Apparat kann nun aus der Kältemischung herausgenommen werden. Will man mit dem flüssigen Schwefeldioxyd experimentiren, so öffnet man zunächst nur den Hahn *c* und lässt in die Ausbuchtung zwischen *b* und *c* einen Antheil des Schwefeldioxyds ausströmen; hierauf wird der Hahn *c* wieder geschlossen. Sehr gut eignet sich der Apparat auch, um die Verdunstungskälte des flüssigen Schwefeldioxyds zu zeigen. Zu diesem Zwecke befestigt man an die Mündung der Hähne *a* und *b* mittelst eines Kautschukrohres rechtwinkelig gebogene Glasröhren, deren längere Schenkel man etwa 30 cm tief in einen Cylinder mit Wasser tauchen lässt und öffnet alle Hähne. Das verdunstende Schwefeldioxyd wird vollständig vom Wasser absorbirt, während der noch flüssige Theil sich so stark abkühlt, dass der Apparat sich äusserlich vollkommen beeist (Wöhler). Es dauert übrigens ziemlich lange, bis die Bereifung auf einige Entfernung hin sichtbar wird. Auch mittelst der in Fig. 92 abgebildeten Röhre, die zu diesem Versuche etwa 30 cm lang und 15 mm weit zu wählen ist, lässt sich, freilich nicht so bequem, der Versuch ausführen. Ist sie mit liquidem Schwefeldioxyd gefüllt und mit einer langen Spitze bei *a* zugeschmolzen, so

fügt man daran mittelst eines Kautschukschlauches luftdicht eine rechtwinkelige, in Wasser eintauchende Glasröhre und bricht, nachdem man den Apparat in eine nicht ganz horizontale Stellung gebracht hat, mit einer stumpfen Zange die Spitze in dem Kautschukrohre ab.

Darstellung der wässerigen.

Zur Darstellung wässeriger schwefliger Säure entwickelt man, der geringsten Kosten halber, das Schwefeldioxydgas durch Erhitzen von Schwefelsäure mit gepulverter Holzkohle, und leitet das mittelst einer Waschflasche von Schwefelsäure befreite Gas in Flaschen, welche mit frisch ausgekochtem, destillirtem Wasser beinahe ganz gefüllt sind, in sehr raschem Strome ein, um den Zutritt der Luft so viel wie möglich zu vermeiden. Sobald die Lösung gesättigt ist, werden die Flaschen luftdicht verkorkt und umgekehrt, mit durch Wasser von der Luft abgesperrten Pfropfen aufbewahrt. Bei dem Erhitzen von Kohle und Schwefelsäure entwickelt sich ein Gemenge von schwefliger Säure und Kohlensäure. Diese Beimengung ist aber für die Darstellung der wässerigen Schwefelsäure von keinem Nachtheile, da die anfangs vom Wasser absorbirte Kohlensäure in dem Maasse, wie sich die Lösung mit schwefliger Säure sättigt, wieder ausgetrieben wird.

Diese Methode zur Herstellung der wässerigen schwefligen Säure kann man auch zur Bereitung der liquiden Säure anwenden; nur muss man dann mehrere der in Fig. 91 und 93 beschriebenen Condensationsapparate an einander reihen, damit nicht zu viel schweflige Säure von der Kohlensäure mit fortgerissen wird (Heumann).

Experimente mit Schwefeldioxyd.

Die Eigenschaften der schwefligen Säure sind etwa durch folgende Experimente zu erläutern:

1. Brennende Körper verlöschen im Gase. Man kann das Experiment so ausführen, dass man in dem Halse eines grossen, umgekehrten Glastrichters mittelst eines von oben eingeführten umgebogenen Drahtes ein brennendes Wachskerzchen anbringt und unter dem Trichter einen Schwefelfaden verbrennt.

Fig. 94.



2. Das Gas wirkt bleichend. Dieser Versuch wird am passendsten in folgender Weise angestellt: Unter eine grosse, auf einer Glasplatte stehende Glasglocke bringt man ein Schälchen mit Schwefel und stellt daneben ein Rosenbouquet. Man zündet nun den Schwefel an und stürzt die Glasglocke darüber, Fig. 94. Die rothen Rosen werden alsbald vollkommen weiss, die rothe Farbe wird zum Theil durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure oder schwaches Chlorwasser wieder hergestellt. Flecken vom Safte frischer Heidelbeeren werden gleichfalls rasch entfärbt.

3. Das liquide Schwefeldioxyd siedet bei Aufhebung des in zugeschmolzenen Röhren auf ihm lastenden Druckes. Man bricht die zugeschmolzene Spitze einer mit liquidem Schwefeldioxyd gefüllten und vorher in einer Kältemischung gestandenen Röhre ab oder öffnet den Hahn *a* der in Fig. 93 abgebildeten Vorrichtung, wodurch der Inhalt sofort in lebhaftes Sieden geräth.

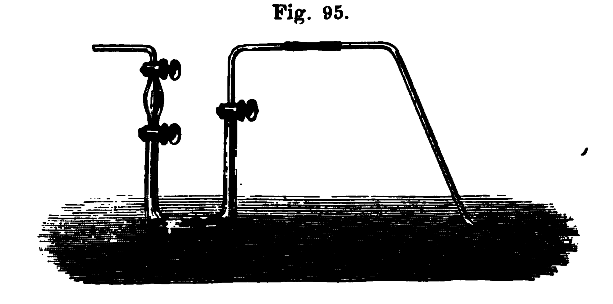
4. Das Schwefeldioxyd wirkt als Reductionsmittel. a) Man schüttet etwas vollkommen trockenes Bleihyperoxyd in einen hohen, geräumigen, mit trockenem, reinem Schwefeldioxydgas gefüllten Glascylinder. Das Bleihyperoxyd wird augenblicklich weiss und hierauf glühend, indem sich schwefelsaures Blei bildet. Wenn dieser schöne Versuch gelingen soll, so darf man kein aus Mennige

bereitetes Bleihyperoxyd anwenden, sondern man muss sich selbes auf folgende Weise darstellen: Man fällt eine Lösung von essigsaurem Blei mit kohlensaurem Natron und leitet in die dünne breiförmige Masse so lange Chlorgas, bis alles kohlensaure Blei in dunkelbraunes Hyperoxyd verwandelt ist, welches auf dem Filter ausgewaschen und getrocknet wird. Auf 4 Theile krystallisirten Bleizuckers nimmt man $3\frac{1}{2}$ Theile krystallisirtes kohlensaures Natron. Auch kann man diesen Versuch in etwas modificirter Form ausführen, indem man sorgfältig getrocknetes Schwefeldioxyd über das in einer Kugelröhre befindliche nöthigenfalls erwärmte Superoxyd leitet, wozu man sich des in Fig. 74 abgebildeten und entsprechend abgeänderten Apparates bedienen kann.

5. Die purpurrothe Lösung des übermangansauren Kalis wird durch schweflige Säure sofort entfärbt, indem sich farbloses Manganoxydulsalz bildet. Die angesäuerte, gelbrothe Lösung des dichromsauren Kalis wird beim Erwärmen mit schwefliger Säure durch Bildung des Chromoxydsalzes grün etc.

Das Experimentiren mit schwefliger Säure, welche man unmittelbar vorher während der Vorlesung aus Kupfer und Schwefelsäure bereitet hat, führt stets gewisse Unbequemlichkeiten mit sich. Um diesen zu entgehen, macht Heumann den sehr beachtenswerthen Vorschlag, nur mit flüssiger schwefliger Säure, welche man vor der Vorlesung bereiten lässt, zu arbeiten und hierzu den in Fig. 95 abgebildeten Apparat in Anwendung zu bringen. Derselbe lie-

Fig. 95.



fert einen für alle Experimente genügend kräftigen Gasstrom, welcher sich durch Stellung des Hahns, durch Anwendung einer Kältemischung oder Weglassen einer solchen, Erwärmung mit der Hand etc. beliebig reguliren lässt.

Um die bei Bereitung der englischen Schwefelsäure stattfindenden Reactionen zur Anschauung zu bringen, eignet sich am besten der in Fig. 96 dargestellte Apparat. In den aus weissem Glase bestehenden Ballon münden fünf Röhren, von welchen vier eine gleiche Länge besitzen und ungefähr bis in den Anfang des letzten Drittheils des Kolbens hineinragen. Die Röhre *e* reicht nur bis zur unteren Fläche des Korkes und hat den Zweck, den überflüssigen Gasen den Ausgang zu gestatten, welche man mittelst eines Kautschukschlauches in einen Abzug leitet; durch die Röhre *d* kann mittelst eines Blasebalges Luft zugeführt werden. In dem Kölbchen *a* wird schweflige Säure aus Kupfer und Schwefelsäure, in *b* Stickoxyd aus Kupfer und Salpetersäure entwickelt; der Kolben *c* enthält Wasser und liefert durch Kochen den Wasserdampf. Man leitet gleichzeitig Stickoxyd, schweflige Säure und Wasserdampf längere Zeit ein, nach Beendigung des Versuches weist man die gebildete Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum nach. Will man die Bildung der Kammerkrystalle zeigen, so erfüllt man den Ballon zuerst mit den rothen Dämpfen des Stickoxyds, beziehentlich der Untersalpetersäure, entfernt dann den Kolben und lässt hier-

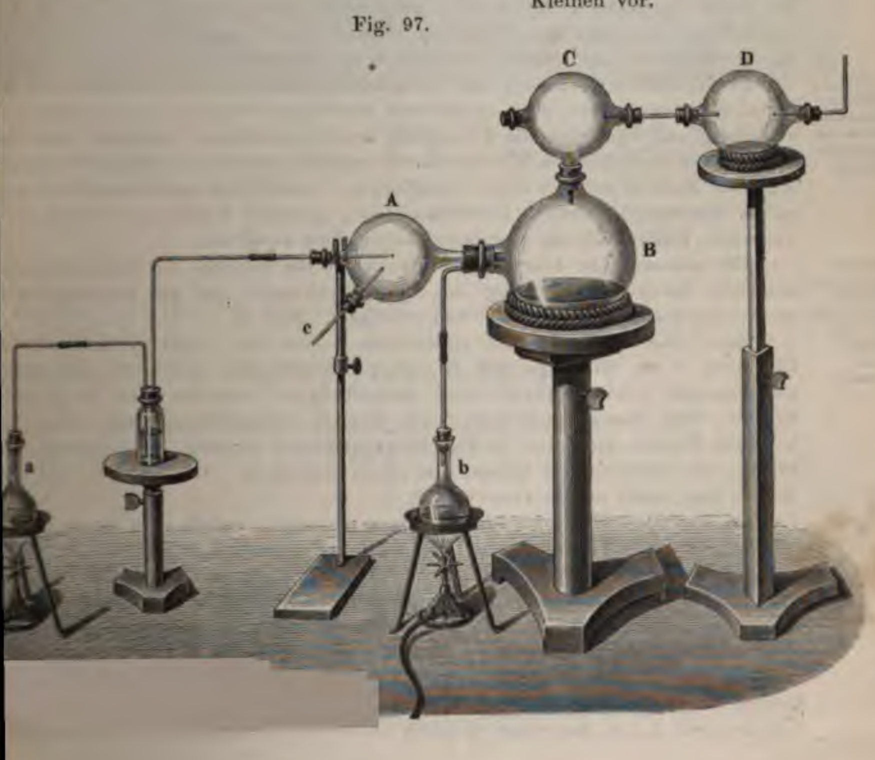
uf schweflige Säure mit sehr wenig Wasserdampf eintreten; die Wandungen es Ballons überziehen sich dann nach und nach mit eisblumenartigen Krystallen der Nitrosulfonsäure. Unterbricht man hierauf die Zuführung des Schwefeldioxyds und lässt Wasserdampf in grosser Menge eintreten, so zersetzen sich die Bleikammerkrystalle unter Aufbrausen, während Stickoxydgas entweicht, das durch erneutes Einblasen von Luft wieder in Untersalpetersäure verwandelt werden kann.

Fig. 96.



Eine sehr elegante, wenn auch kaum instructivere Ausführung gewinnt der Versuch durch den in Fig. 97 abgebildeten Apparat. Derselbe stellt eine Schwefelsäure-Fabrik im Kleinen vor.

Fig. 97.



In den Ballon *A* leitet man aus *a* entwickeltes Schwefeldioxydgas, und durch *c* mittelst eines Blasebalges oder eines Luftgasometers von Zeit zu Zeit Luft. Der Ballon *B* enthält etwas rauchende Salpetersäure und während des Versuches wird in *b* entwickelter Wasserdampf in denselben geleitet; *B* repräsentirt die eine, *C* und *D* die übrigen Bleikammern einer Schwefelsäurefabrik. Fehlt es in *C* und *B* an Wasser, so bedecken sich die Wände der Ballons allmählich mit Bleikammerkrystallen. Es ist zweckmässig, auch hier den Versuch so einzurichten, dass es an Wasser fehlt und somit die Bildung jener Krystalle eintritt. Letztere kann schliesslich auch auf einem anderen Wege erzielt werden. In einer vorher ausgezogenen Röhre, wie sie Fig. 92 versinnlicht, vermischt man liquides Schwefeldioxyd mit liquider Untersalpetersäure und schmilzt die Röhre vor der Lampe zu; nach einigen Tagen ist dieselbe mit Krystallen erfüllt, die bei 200° C. schmelzen und unzersetzt destillirbar sind. Die so erhaltene Verbindung hat jedoch eine etwas andere Zusammensetzung; sie ist Dinitrosulfon, $(NO_2)_2 SO_2$.

Experimente mit Schwefelsäure.

Zur Erläuterung der Eigenschaften der Schwefelsäure können folgende Versuche angestellt werden.

1. Man übergiesst ein Stück Zucker mit höchst concentrirter Schwefelsäure, am besten mit Nordhäuser Vitriolöl, um die zerstörende, verkohlende Wirkung derselben auf organische Stoffe zu zeigen. Es entwickeln sich Gase in reichlicher Menge, wodurch der Zucker stark aufgebläht wird; dabei verbreitet sich ein Geruch, der dem des verbrannten Zuckers ähnlich ist. 2. Man giesst Schwefelsäure in Wasser, bis das Gemisch sich stark erhitzt hat. 3. Um die dabei stattfindende Contraction zu zeigen, misst man die beiden Mischbestandtheile in graduirten Cylindern ab und misst nach erfolgtem Abkühlen das Volumen des Gemisches. 4. Reaction der Schwefelsäure auf Chlorbaryum.

Darstellung des Schwefelsäureanhydrids aus Nordhäuser Vitriolöl.

Die einfachste Methode, um Schwefelsäureanhydrid darzustellen, besteht darin, dass man gutes, stark rauchendes Nordhäuser Vitriolöl in einer Retorte vorsichtig und ohne dass die Flüssigkeit ins Sieden kommt, erwärmt, und die Dämpfe des übergehenden Schwefelsäureanhydrids in einem, an den sehr kurzen Hals der Retorte mittelst eines durchbohrten Korkes gut angepassten und mit einem Glasstöpsel luftdicht verschliessbaren, natürlich vollkommen trockenen, von einer Kältemischung umgebenen Glasgefässe verdichtet.

Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff mittelst Platinschwamm.

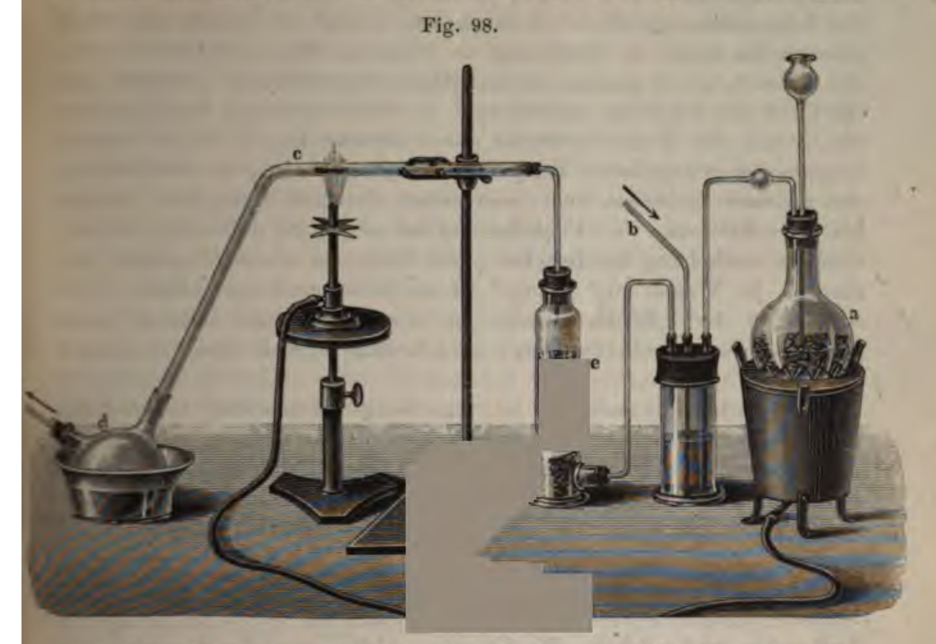
Ein anderer sehr lehrreicher Versuch ist die Bildung von Schwefelsäureanhydrid durch die Wirkung des Platinschwammes auf ein Gemenge von trockenem Schwefeldioxyd- und Sauerstoffgase. Fig. 98.

Man leitet durch die mit platinirtem Asbest zum Theil gefüllte, starke Glasröhre *c* ein Gemenge von in einer Waschflasche durch Schwefelsäure getrocknetem Schwefeldioxyd- und Sauerstoffgase; ersteres wird in *a* entwickelt; statt dessen kann man auch flüssiges Schwefeldioxyd anwenden, zu welchem Zwecke man den in Fig. 93 abgebildeten Apparat entsprechend anbringt; das Sauerstoffgas kommt aus einem Gasometer. Die Stelle *c*, wo der Asbest liegt, wird mässig erwärmt.

An die Glasröhre *c* ist die Vorlage *d* angelegt, welche von einer Kältemischung umgeben ist und in welcher sich das gebildete Schwefelsäureanhydrid verdichtet. Es ist darauf zu sehen, dass die Gase nicht in zu schnellem Strome durch die Waschflasche streichen, da sie sonst nicht Zeit haben, ihre Feuchtigkeit völlig abzugeben. Will man ganz sicher gehen, so schaltet man noch eine zweite Schwefelsäureflasche oder eine mit Schwefelsäure benetzte Proberöhre ein. Dieses Experiment liefert ein schönes Beispiel der sogenannten katalytischen Wirkungen. Platinirten Asbest bereitet man, indem man ausgeglühten langfaserigen Asbest mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Platinchlorid

durchtränkt und hierauf in eine ebenfalls concentrirte Salmiaklösung einlegt. Man bringt nun den Asbest, auf dessen Fasern sich reichlich Ammonium-Platinchlorid absetzt, auf einen Glastrichter, lässt die eingesaugte Flüssigkeit

Fig. 98.



völlig abtropfen, was man durch gelindes Pressen beschleunigt, und erhitzt dann allmählich bis zum Glühen. Es bleibt mit Platinschwamm reichlich durchsetzter Asbest zurück.

Schwefel und Wasserstoff.

Schwefelwasserstoff.

Syn. Schwefelwasserstoffsäure, Hydrothionsäure, Wasserstoffsulfid.

H_2S.

Moleculargewicht = 34. Volumgewicht (H = 1): 17. Volumgewicht (atmosph. Luft = 1): 1,1777. Proc. Zusammensetzung: Wasserstoff 5,88, Schwefel 94,12.

Eigenschaften. Eigenschaften. Der Schwefelwasserstoff ist ein vollkommen farbloses Gas von höchst unangenehmem, stinkendem, jenem fauler Eier ähnlichem Geruche und herbem, widerlichem Geschmacke. Er ist nicht athembar und wirkt auf den thierischen Organismus, schon in geringer Menge

eingeathmet, als Gift; $^1/_{1200}$ von diesem Gase der Luft beigemengt, reicht hin, um einen Vogel zu tödten, von $^1/_{800}$ stirbt ein Hund. Es ist brennbar und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd und Wasser. Um Schwefelwasserstoffgas zu entzünden, genügt es, dasselbe mit einer glimmenden Kohle in Berührung zu bringen. Wird die Verbrennung des Gases in einem engen, hohen Cylinder vorgenommen, so setzt sich ein Theil des Schwefels unverbrannt an den Wandungen des Cylinders ab. Wenn das Wasserstoffsulfid einem Drucke von 15 bis 16 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt wird, so verdichtet es sich zu einer farblosen, sehr beweglichen, leichten Flüssigkeit, welche bei einer Kälte von — 61° siedet und bei — 85° krystallinisch erstarrt, aber bei Aufhebung des Druckes unter Explosion wieder Gasgestalt annimmt. In Wasser und Alkohol ist es löslich und zwar nimmt ersteres bei + 15° 3,23 Raumtheile des Gases auf; diese Lösung heisst Schwefelwasserstoffwasser und besitzt Geruch und Geschmack des Gases.

Der Schwefelwasserstoff ist eine leicht zersetzbare Verbindung. Ueberlässt man ein Gemenge von Schwefelwasserstoffgas und Luft in einer grossen Flasche, in Berührung mit etwas Baumwolle oder einem sonstigen porösen Körper, längere Zeit sich selbst bei einer Temperatur von etwa + 40° bis 50°, so bildet sich Schwefelsäure. Diese Thatsache erklärt das Auftreten von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen an den Orten, wo sich in der Natur Schwefelwasserstoff entwickelt. Das Schwefelwasserstoffwasser wird durch Einwirkung der atmosphärischen Luft trübe und milchig. Die Ursache ist die, dass der Sauerstoff der atmosphärischen Luft sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs zu Wasser vereinigt und der Schwefel in sehr fein vertheiltem Zustande ausgeschieden wird. Aus diesem Verhalten ergiebt sich die Regel, dass man Schwefelwasserstoffwasser, um es unzersetzt zu erhalten, in sehr gut verschlossenen, völlig gefüllten und umgekehrten Flaschen mit den Stopfen unter Wasser aufbewahren muss. Durch Glühhitze wird das Gas theilweise in Wasserstoff und Schwefel zersetzt. Chlor, Jod und Brom zersetzen es ebenfalls in sich abscheidenden Schwefel und in Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff (s. S. 147 u. 155). Sind Chlor, Jod und Brom im Ueberschuss vorhanden, so verbinden sich diese mit dem abgeschiedenen Schwefel. Mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht, zersetzt sich der Schwefelwasserstoff unter Explosion, Abscheidung von Schwefel und Bildung von salpetriger Säure. Auch von Schwefeldioxyd wird er, wie wir bereits erfahren (S. 176), in sehr bemerkenswerther Weise zersetzt, es scheidet sich nämlich aus beiden Verbindungen der Schwefel ab und Wasser entsteht: $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$. Wir haben hier den merkwürdigen Fall, dass zwei ausgezeichnete Reductionsmittel sich gegenseitig reduciren. Wegen dieses Verhaltens wird Schwefeldioxyd zu einem sehr wirksamen Reinigungsmittel für durch Schwefelwasserstoff verdorbene Luft.

Das Wasserstoffsulfid ist eine sogenannte Sulfosäure, d. h. eine Schwefelverbindung, welche mit gewissen anderen Schwefelverbindungen einiger Metalle salzartige Verbindungen eingeht (siehe Sulfosalze). Wird Lackmuspapier feucht in das Gas gebracht, so wird dasselbe geröthet.

Viele Metalle zersetzen den Schwefelwasserstoff, indem sie sich mit dem Schwefel desselben zu Schwefelmetallen vereinigen und den Wasserstoff in Freiheit setzen. Bedeutet M ein beliebiges einwerthiges Metall, so lässt sich die Zersetzung durch die Formel $2M + H_2S = M_2S + 2H$ ausdrücken. Silber, Blei und Kupfer werden in schwefelwasserstoffhaltiger Luft geschwärzt; sie laufen an, weil sie sich oberflächlich mit einer Schicht von Schwefelmetall überziehen. Aus demselben Grunde kann man Schwefelwasserstoff nicht über Quecksilber auffängen, man muss hierzu heisses Wasser anwenden.

Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Metallsalzen.

Der Schwefelwasserstoff wird gleichfalls zersetzt, wenn er mit den Lösungen gewisser Metallsalze zusammengebracht wird. Leiten wir z. B. Schwefelwasserstoff in eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer oder giessen wir Schwefelwasserstoffwasser in dieselbe, so bildet sich ein Niederschlag von schwarzem Schwefelkupfer, während Schwefelsäure in der Flüssigkeit gelöst bleibt:

$$Cu\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}SO_2 + H_2S = \genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{HO}SO_2 + CuS.$$

Die Reaction beruht also darauf, dass das Kupfer an die Stelle des Wasserstoffs und der Wasserstoff an die Stelle des Kupfers tritt, wodurch Schwefelkupfer und freie Schwefelsäure gebildet werden. Man versteht, dass das Schwefelkupfer eine Verbindung sein muss, welche von Schwefelsäure nicht angegriffen wird; denn es ist offenbar unmöglich, dass eine Verbindung unter Umständen gebildet werden könne, unter welchen sie zersetzt wird. Das Schwefelkupfer muss demnach in Schwefelsäure unlöslich sein und dies ist auch thatsächlich der Fall.

Die Schwefelverbindungen anderer Metalle dagegen werden von verdünnten Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung des betreffenden Metallsalzes gelöst. So löst sich das weisse Schwefelzink schon in verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von schwefelsaurem Zink auf:

$$ZnS + \genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{HO}SO_2 = Zn\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}SO_2 + H_2S.$$

Lesen wir diese Gleichung rückwärts, so haben wir:

$$ZnSO_4 + H_2S = ZnS + H_2SO_4.$$

Der Leser begreift, dass eine dieser Gleichung entsprechende Reaction nicht eintreten kann, eben weil nur Schwefelzink und freie Schwefelsäure gebildet werden könnte, beide Körper aber in der angegebenen Weise sich zersetzen. Daraus folgt wieder, dass Verbindungen nicht unter Umständen gebildet werden können, unter welchen sie sich zersetzen. Will man die Salze solcher Metalle, deren Schwefelverbindungen durch

freie Säure zersetzt werden, mittelst Schwefelwasserstoff zerlegen, so muss daher dem letzteren ein Körper beigegeben werden, welcher die sich bildende Säure neutralisirt, ein solcher ist Ammoniak. Man leitet Schwefelwasserstoff in Ammoniakliquor ein; es entsteht Schwefelammonium:

$$\underbrace{2\,H_3N}_{\text{Ammoniak}} + H_2S = (H_4N)_2S \quad \text{(s. dieses).}$$

Mittelst Schwefelammonium können aus ihren Salzen alle diejenigen Metalle gefällt werden, welche in Wasser unlösliche, aber in freien Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung lösbare Schwefelverbindungen bilden, z. B.:

$$Zn \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} SO_2 + (H_4N)_2S = \begin{matrix} H_4NO \\ H_4NO \end{matrix} SO_2 + ZnS.$$

Aus diesem Verhalten der Schwefelverbindungen der Metalle ergiebt sich, dass der Schwefelwasserstoff ein ausgezeichnetes Mittel ist, um die Metalle in ihren Lösungen zu erkennen und von einander zu trennen. In dieser Hinsicht unterscheidet man die Metalle in zwei Gruppen: die der ersten Gruppe werden von Schwefelwasserstoff schon in saurer Lösung gefällt; hierher gehören Kupfer, Blei, Silber etc.; die der zweiten Gruppe werden in neutraler Lösung nur von Schwefelammonium niedergeschlagen; zu dieser zählen Eisen, Zink, Mangan etc. Nicht selten sind diese Niederschläge charakteristisch gefärbt; so wird Antimon mit orangerother, Zink mit weisser, Arsen und Cadmium mit gelber Farbe gefällt; meist sind jedoch die Niederschläge schwarz, so die von Kupfer-, Blei-, Silberlösungen etc. Alle diese Reactionen sind höchst empfindlich; in einer Auflösung kann man die geringsten Spuren von Blei durch die braune oder schwarze Färbung erkennen, welche Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelwasserstoff darin hervorruft; umgekehrt ist ein mit Bleilösung getränkter Papierstreifen das empfindlichste Reagens auf Schwefelwasserstoff. Enthält die Luft, ein Gasgemenge oder eine Flüssigkeit nur ein Minimum dieses Gases, so werden hineingebrachte Streifen solchen Papiers sogleich gebräunt oder geschwärzt.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Schwefelwasserstoff findet sich in der Natur vorzüglich in gewissen Mineralwässern, die man Schwefelwässer oder Schwefelquellen nennt und von denen die wichtigsten die von Aachen, Eilsen, Neudorf, Weilbach, Burtscheid in Deutschland, und von Bagnères, Barèges, Eaux-Bonnes, Abano und Harrowgate in Frankreich, Italien und England sind. Schwefelwasserstoff ist ferner in den Exhalationen der Vulcane (s. S. 176) enthalten und findet sich überall da, wo schwefelhaltige organische Stoffe in Fäulniss übergehen, daher in der Nähe von Cloaken und dergleichen. — Da das Gas, wie oben bemerkt, sehr giftig ist, so erklärt es sich hieraus, warum Arbeiter, welche Abtrittsgruben zu entleeren haben, oft der Gefahr ausgesetzt sind, von diesem Gase getödtet zu werden. Das beste Mittel gegen Vergiftung mit Schwefelwasserstoff

ist Einathmung von verdünntem Chlor. Zu diesem Zwecke lässt man den Kranken durch ein mit Essig getränktes und wieder ausgedrücktes Tuch athmen, in welches man ein Stück Chlorkalk gewickelt hat.

Bildung und Darstellung

Bildung und Darstellung. Schwefel und Wasserstoff vereinigen sich direct, wenn man Wasserstoff in kochenden Schwefel, oder wenn man ein Gemisch von Schwefeldampf und Wasserstoff über glühende poröse Substanzen, wie Bimsstein oder Kieselerde, leitet; ausserdem entsteht Schwefelwasserstoff, wenn man Schwefel und Wasserdampf in gleicher Weise behandelt. Schwefelwasserstoff entsteht ferner, wenn Wasserstoffgas über erhitzte Schwefelmetalle geleitet wird. — Die gewöhnlichste Methode, Schwefelwasserstoff darzustellen, besteht darin, eine Verbindung des Schwefels mit Eisen, das sogenannte Einfach-Schwefeleisen, durch verdünnte Schwefelsäure zu zersetzen. Der Vorgang wird durch die Gleichung:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$$

ausgedrückt. Das Eisen tritt an die Stelle des Wasserstoffs der Schwefelsäure, hierdurch gelangen Schwefel und Wasserstoff in den *status nascendi*, in welchem sie sich zu Schwefelwasserstoff vereinigen. Statt Schwefelsäure kann man auch Salzsäure anwenden; der dabei stattfindende Vorgang ist in analoger Weise zu deuten und erhält durch die Gleichung

$$FeS + 2HCl = \underbrace{FeCl_2}_{\text{Eisenchlorür}} + H_2S$$

einen symbolischen Ausdruck. Wenn man vollkommen reines Schwefelwasserstoffgas darstellen will, so eignet sich das Schwefeleisen zur Darstellung nicht, da es meist etwas metallisches Eisen enthält, welches mit Schwefelsäure nur Wasserstoff entwickelt, der sich dem Schwefelwasserstoff beimengt. Man nimmt dann das natürlich vorkommende Schwefelantimon und zersetzt dasselbe durch Chlorwasserstoffsäure, wodurch Chlorantimon und Schwefelwasserstoff entstehen:

$$\underbrace{Sb_2S_3}_{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{antimon}}} + 6HCl = 3H_2S + \underbrace{2SbCl_3}_{\substack{\text{Antimon-}\\\text{chlorür}}}.$$

Das Gas muss über warmem Wasser aufgefangen werden.

Volumenverhältnisse.

Volumetrische Zusammensetzung. Wenn Zinn im Schwefelwasserstoffgase geschmolzen wird, so wird dem Gase aller Schwefel entzogen, indem sich Schwefelzinn bildet, und es bleibt ein dem Schwefelwasserstoffgase gleiches Volumen Wasserstoffgas zurück. Es enthält sonach 1 Volumen Schwefelwasserstoffgas 1 Volumen H.

Zieht man von der Dichtigkeit des Schwefelwasserstoffgases, d. h. von seinem Volumgewicht,

1 Vol. H_2S	. . . .	17 Gewthle.
1 „ H ab	. . . .	1 „
	so bleiben . .	16 Gewthle.

1 Vol. Schwefeldampf wiegt aber 32 Gewthle., daher besteht 1 Vol. H_2S aus

$\frac{1}{2}$ Vol. Schwefeldampf	16 Gewthle.
1 „ Wasserstoff	1 „
1 Vol. Schwefelwasserstoff . .	17 Gewthle.

oder es entstehen 2 Volumina Schwefelwasserstoffgas durch Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Schwefeldampf; es findet daher bei der Bildung des Schwefelwasserstoffs aus Schwefeldampf und Wasserstoffgas dieselbe Condensation um $\frac{1}{3}$ statt, wie bei der Bildung des Wassers. Wir sind deshalb berechtigt, diese Bildung in Uebereinstimmung mit unserer Vorstellung von der Constitution der Molecüle durch eine analoge Gleichung zu interpretiren:

$$n \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + n \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\} + n \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = 2\,n\,HSH$$

1 Vol. Wasserstoff	1 Vol. Schwefeldampf	1 Vol. Wasserstoff	2 Vol. Schwefelwasserstoff
= n Mol.	= n Mol.	= n Mol.	= 2 n Mol.

Doppelt-Schwefelwasserstoff.

Syn. Wasserstoffschwefel, hydrothionige Säure, Wasserstoffsupersulfid.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Wasserstoffsupersulfid ist eine gelbe, schwere, ölige Flüssigkeit von durchdringendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch und scharfem Geschmack; es färbt die Haut weiss, ist brennbar und brennt entzündet mit blauer Schwefelflamme; es ist in Wasser unlöslich und schwerer als dieses, sein Volumgewicht beträgt 1,769. Es zersetzt sich von selbst in Schwefelwasserstoffgas und sich krystallisirt ausscheidenden Schwefel. Diese Zersetzung wird durch Wärme, sowie durch alle jene Agentien, welche die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds bewirken, wie Kohle, Platin, Gold, Braunstein, Silberoxyd u. a., beschleunigt, durch die Gegenwart von Säuren aber, ebenfalls wie beim Wasserstoffsuperoxyd, verlangsamt. Da es sehr schwierig ist, den Wasserstoffschwefel vollkommen rein zu erhalten, so ist seine Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit direct festgestellt; die vielen Analogien mit dem Wasserstoffsuperoxyd machen es allerdings wahrscheinlich, dass seine Formel der des Wasserstoffsuperoxyds analog, demnach H_2S_2, oder dass er Wasserstoffsuperoxyd sei, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; allein auf indirectem Wege wurde die Zusammensetzung eines, in seinen Eigenschaften mit der beschriebenen Verbindung übereinstimmenden Wasserstoffsupersulfids als der Formel H_2S_3 entsprechend gefunden. Andere Untersuchungen ergaben, dass die Zusammensetzung innerhalb der Formeln H_2S_5 und H_2S_{10} sich bewege; jedenfalls ist es sicher, dass alle Analysen, welche das Wasserstoffsupersulfid zum Gegenstande hatten, einen viel grösseren Gehalt an Schwefel ergaben, als der Formel H_2S_2 entspricht. Dies mag

aber daher kommen, dass es sehr leicht in Schwefelwasserstoff, welcher abdunstet, und in Schwefel, der zurückbleibt, zerfällt.

Die freiwillige Zersetzung des Wasserstoffsupersulfids erfolgt bei Gegenwart von etwas Wasser in zugeschmolzenen Röhren, wobei der frei werdende Schwefelwasserstoff durch den starken Druck liquid wird. Hierauf gründet sich eine Methode der Darstellung des liquiden Schwefelwasserstoffs.

Darstellung. Man erhält den Wasserstoffschwefel durch Eingiessen einer Lösung von Mehrfach-Schwefelcalcium oder Schwefelkalium in schwach erwärmte, verdünnte Chlorwasserstoffsäure, wobei die Flüssigkeit milchig wird und der Wasserstoffschwefel als eine gelbe ölige Flüssigkeit zu Boden sinkt.

Schwefel und Chlor.

Chlor und Schwefel verbinden sich mit einander in mehreren Verhältnissen und zwar auf directem Wege. Die beständigste dieser Verbindungen ist:

Schwefelchlorür, Schwefelmonochlorid.

S_2Cl_2.

Moleculargewicht = 135. Volumgewicht des Dampfes (Wasserstoff = 1): 67,5, Volumgewicht (atmosph. Luft = 1): 4,67. Proc. Zusammensetzung: Chlor 52,6, Schwefel 47,4.

Das Schwefelchlorür bildet eine rothgelbe, an der Luft heftig rauchende und höchst unangenehm erstickend riechende Flüssigkeit von 1,687 Volumgewicht; sie siedet bei 138°, schmeckt sauer, heiss und bitter, sinkt in Wasser zu Boden, zersetzt sich aber damit allmählich in Schwefel, Salzsäure und Schwefeldioxyd. Es ist ein sehr gutes Lösungsmittel für Schwefel, von dem es bei gewöhnlicher Temperatur 67 Proc. aufnimmt. Es findet gegenwärtig eine ausgedehnte Anwendung zum Vulcanisiren des Kautschuks.

Schwefelmonochlorid.

Schwefelchlorid, Schwefeldichlorid: $\overset{II}{S}Cl_2$. Es wird durch Sättigung des Schwefelchlorürs mit Chlorgas bei 0° dargestellt; es ist eine dunkelrothe Flüssigkeit von 1,625 Vol.-Gew. und sehr penetrantem Geruch. Ueber 0° zersetzt es sich allmählich, bei höherer Temperatur sehr rasch in Schwefelchlorür und freies Chlorgas.

Schwefeldichlorid.

Schwefeltetrachlorid, $\overset{IV}{S}Cl_4$. Diese Verbindung entsteht, wenn Schwefelchlorür bei einer Temperatur von — 20° bis — 22° mit Chlor-

Schwefeltetrachlorid.

gas gesättigt wird. Es ist bei dieser Temperatur eine leicht bewegliche gelbbraune Flüssigkeit; aus der Kältemischung herausgenommen, zersetzt es sich sofort unter Aufschäumen in Schwefeldichlorid und Chlorgas. Durch Wasser zerfällt es unter Abscheidung von etwas Schwefel in Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd.

Schwefel, Sauerstoff und Chlor.

Schwefeloxychloride.

Von derartigen Verbindungen sind bekannt:

Schwefligsäurechlorid.

Schwefligsäurechlorid. Thionylchlorid.

$SOCl_2$	$\overset{IV}{S}\begin{cases} Cl_2 \\ O \end{cases}$
Empirische Formel.	Rationelle Formel.

Moleculargewicht: 119. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 26,9, Sauerstoff 13,45, Chlor 59,65.

Das Schwefligsäurechlorid ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit von 1,6575 Vol.-Gew. bei 0°, welche bei + 78° siedet. Es sinkt im Wasser unter und zersetzt sich in Berührung damit sehr rasch in Salzsäure und Schwefligsäureanhydrid:

$$SOCl_2 + H_2O = SO_2 + 2HCl.$$

Man erhält diese Verbindung durch Behandlung von Schwefligsäureanhydrid mit Phosphorchlorid; ferner beim Erhitzen von Phosphorchlorid mit schwefligsaurem Kalk, welche in Gewichtsverhältnissen angewendet werden, die ihren Moleculargewichten entsprechen:

$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + PCl_3O$$

und

$$CaSO_3 + PCl_5 = CaO + SOCl_2 + PCl_3O.$$

Die rationelle Formel des Schwefligsäurechlorids drückt aus, dass diese Verbindung als Schwefligsäureanhydrid zu betrachten ist, in welchem 1 At. des zweiwerthigen Sauerstoffs durch 2 At. des einwerthigen Chlors ersetzt ist. Mit dieser Auffassung stehen Bildungs- und Zersetzungsweisen desselben im Einklange.

Schwefelsäurechlorid. Sulfurylchlorid.

SO_2Cl_2 — Empirische Formel.

$\overset{VI}{S}O_2\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$ — Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 135. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 23,70, Sauerstoff 23,70, Chlor 52,60.

Schwefelsäurechlorid.

Das Schwefelsäurechlorid ist eine farblose, bewegliche, erstickend riechende Flüssigkeit von 1,65 Volumgewicht, welche bei 77° siedet und sich in einen Dampf verwandelt, dessen Dichtigkeit = 4,668 (atmosph. Luft = 1) gefunden wurde. Mit Wasser zerfällt es sofort in Schwefelsäure und Chlorwasserstoff.

Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf ein Gemenge von trockenem Schwefeldioxyd und Chlorgas; ferner beim Vermischen von Schwefelsäureanhydrid mit Phosphorchlorid:

$$SO_3 + PCl_5 = SO_2Cl_2 + PCl_3O.$$

Auch beim Erhitzen von schwefelsaurem Blei mit Phosphoroxychlorid wird diese Verbindung gebildet.

Die Verbindung kann als Schwefelsäureanhydrid (SO_2O) betrachtet werden, in welcher ein Sauerstoffatom durch 2 Atome Chlor ersetzt ist.

Chlorsulfonsäure.

Chlorsulfonsäure.

(Schwefelsäureoxychlorid. Sulfuryloxychlorid.)

HSO_3Cl — Empirische Formel.

$HO\overset{VI}{S}O_2Cl$ — Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 116,5. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 27,47, Sauerstoff 41,20, Wasserstoff 0,86, Chlor 30,47.

Das Schwefelsäureoxychlorid ist eine farblose Flüssigkeit von 1,776 Vol.-Gew. bei + 18°, die bei + 158° siedet. In Berührung mit Wasser zerfällt es unter heftiger Erhitzung in Schwefelsäure und Chlorwasserstoff:

$$HSO_3Cl + H_2O = H_2SO_4 + HCl.$$

Diese Verbindung bildet sich durch directe Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid und trockenem Chlorwasserstoff, wird aber am leichtesten durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Schwefelsäure, durch welche ein rascher Strom von Chlorgas geleitet wird, erhalten.

Die rationelle Formel des Schwefelsäureoxychlorids drückt aus, dass es als Schwefelsäure zu betrachten ist, von deren zwei Atomen Hydroxyl eines durch das elektronegative Chlor ersetzt ist.

Von ähnlichen Verbindungen kennt man ausserdem:

Schwefeloxytetrachlorid.

Schwefeloxytetrachlorid, $S_2O_3Cl_4$; es bildet weisse krystallinische Massen, die bei + 57° schmelzen und sich dabei zersetzen. Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen spaltet es sich in Thionylchlorid und Sulfurylchlorid. Es bildet sich, wenn in ein auf — 18° abgekühltes Gemisch von Schwefelchlorür und Sulfuryloxychlorid trockenes Salzsäuregas geleitet wird.

Pyrosulfurylchlorid.

Pyrosulfurylchlorid, $S_2O_5Cl_2$, ist eine schwere, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,819 Vol.-Gew. bei + 18°, sie siedet bei 146° und zersetzt sich mit Wasser langsam in Chlorwasserstoff und Schwefelsäure. Es bildet sich am leichtesten durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Schwefelsäureanhydrid bei gelinder Wärme.

Von den Verbindungen des Schwefels mit Brom und Jod

sind zu erwähnen:

Bromschwefel.

Bromschwefel, S_2Br_2, ist eine rothbraune, rauchende Flüssigkeit, welche bei 200° siedet und dabei zum Theil in Schwefel und Brom zerfällt; sie ist also unbeständiger wie die entsprechende Chlorverbindung. Ein höheres Bromid des Schwefels ist nicht bekannt.

Jodschwefel.

Schwefel und Jod verbinden sich in zwei Verhältnissen und bilden das Schwefelmonojodid, S_2J_2, und Schwefelhexajodid, SJ_6; beide Verbindungen sind fest und krystallinisch; die letztere giebt an der Luft nach und nach Jod ab, während der Schwefel zurückbleibt.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung von Schwefelwasserstoff.

Die Darstellung des Schwefelwasserstoffgases aus Schwefeleisen, Wasser und Schwefelsäure wird in einem Apparate, wie ihn Fig. 99 zeigt, vorgenommen, der einer Erläuterung nicht bedarf. Das Schwefeleisen wird in erbsengrossen Stücken in die Flasche *a* gegeben, mit Wasser übergossen und reine, namentlich salpetersäurefreie concentrirte Schwefelsäure durch die Trichterröhre *b* eingegossen; die Gasentwickelung findet ohne Erwärmung statt und das Gas wird wegen seiner Löslichkeit über warmem Wasser aufgefangen.

Zur Darstellung des Gases aus Schwefelantimon benutzt man den Apparat Fig. 100. Das fein gepulverte Schwefelantimon wird in dem Kolben durch die S-förmige Trichterröhre mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, worauf die Gasentwickelung sogleich beginnt. Man erwärmt gelinde, um sie zu beschleunigen. Das Wasser der Waschflasche dient dazu, um die mit übergehende Chlorwasserstoffsäure zurückzuhalten.

Bereitung von Schwefelwasserstoffwasser.

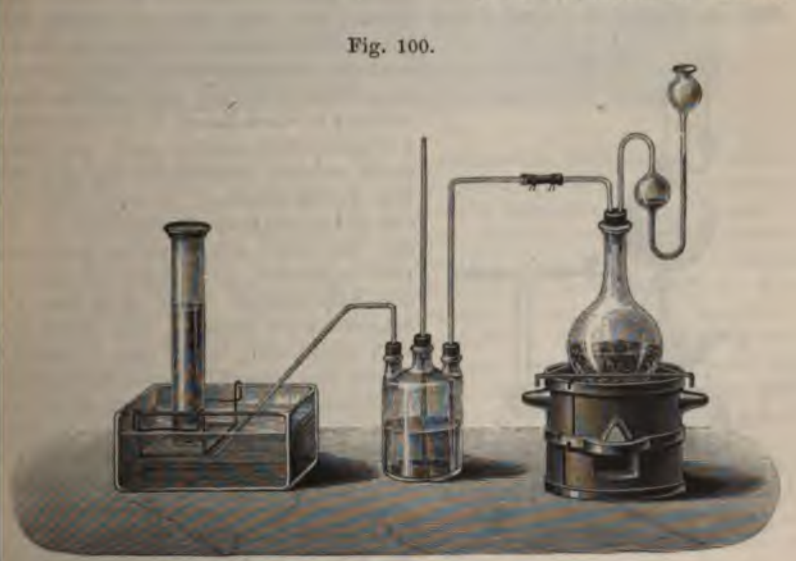
Das Schwefelwasserstoffwasser wird dargestellt, indem man das gewaschene Gas in eine mit ausgekochtem destillirtem Wasser nahezu gefüllte Flasche leitet. Es dient dazu der Apparat Fig. 101 (a. f. S.), der keiner Erörterung bedarf.

In den Laboratorien wendet man zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffs häufig Apparate an, die eine länger andauernde Entwickelung desselben gestatten. Fig. 102 (a. f. S.) veranschaulicht eine derartige Construction, welche als Kipp'scher Apparat bekannt ist. Derselbe besteht im Wesentlichen aus zwei Theilen. Der untere Theil besteht aus zwei durch einen engen Hals bei *a* mit einander in Verbindung stehenden Glaskugeln *b* und *d*. Die untere Kugel dient zur Aufnahme der verdünnten Schwefelsäure oder Salzsäure, die obere zur Aufnahme des Schwefeleisens. In den Tubulus c passt, luftdicht eingesetzt, die herabsteigende Röhre einer dritten Kugel, während der Tubulus *e* mit einer Glasröhre verbunden ist, die einen Glashahn trägt. In die Tubulatur der obersten

Fig. 99.



Fig. 100.



Kugel ist eine Sicherheitsröhre gepasst, die mit verdünnter Schwefelsäure abgeschlossen wird. Beim Gebrauche füllt man zuerst die Kugel *b* durch den Tubulus *e* mit Stücken von Schwefeleisen und giesst, nachdem *e* wieder geschlos-

sen und der Glashahn zugedreht ist, verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure durch die Tubulatur der oberen Kugel ein. Oeffnet man nun den Hahn, so dringt die Säure in das Schwefeleisen ein; man schliesst hierauf wieder den Hahn, wo dann das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas, da es nirgends entweichen kann, die Säure durch die mittlere lange Röhre in die obere Kugel zurückdrückt. Durch Oeffnen des Hahns kann man nun jedesmal einen Strom reinen Schwefelwasserstoffgases austreten lassen. Die Sicherheitsröhre hat den Zweck, das Austreten des Schwefelwasserstoffgases in die Luft zu verhüten.

Fig. 101.



Experimente mit dem Gase.

Die wichtigeren Eigenschaften des Schwefelwasserstoffgases können durch folgende Versuche erläutert werden: 1. Das Gas reagirt sauer, d. h. röthet befeuchtetes Lackmuspapier. 2. Es brennt unter Absatz von Schwefel. Man füllt einen ziemlich engen hohen Cylinder mit dem Gase und nähert demselben einen brennenden Span. 3. Es zersetzt das Blut unter Missfärbung desselben. Man hängt eine mit Blut gefüllte Darmschlinge in einen Raum, in welchen Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Der Darm, durch welchen ursprünglich das Blut röthlich durchschimmert, nimmt allmählich eine schmutziggrüne Missfärbung an und das Blut zeigt sich in einen graugrünen Brei verwandelt. 4. Es wird von rauchender Salpetersäure unter Explosion und Schwefelabsatz zersetzt. Um diesen Versuch anzustellen, bringt man in eine mit reinem (aus Schwefelantimon und Salzsäure bereitetem) Schwefelwasserstoffgase gefüllte, etwa zwei Pfund fassende Flasche etwas rauchende Salpetersäure und setzt sogleich wieder den Stopfen, jedoch nicht luftdicht, auf. Es erfolgt alsbald eine schwache Explosion unter Lichterscheinung, der Stopfen wird in die Höhe geworfen, und es füllt sich die Flasche mit rothen Dämpfen, während sich die Wandungen derselben mit gelbem Schwefel überzogen finden. 5. Um die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Metalle zu zeigen, genügt es, einen Silberblechstreifen in eine mit Schwefelwasserstoffgas gefüllte

Fig. 102.





Flasche zu bringen. 6. Die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Lösungen von Metallsalzen lässt sich durch das in Fig. 103 abgebildete Experiment veranschaulichen. Man entwickelt aus der Flasche *A* oder aus dem Kipp'schen Apparate (Fig. 102) auf gewöhnliche Art Schwefelwasserstoffgas und leitet dasselbe durch die unter einander mittelst Leitungsröhren verbundenen Cylinder *B*, *C*, *D* und *E*. *B* enthält eine Lösung von Bleizucker, *C* eine Lösung von Antimonchlorür oder Brechweinstein, *D* eine Lösung von arseniger Säure und *E* eine alkalische Lösung von Zinkoxyd (aus Zinkvitriol und überschüssiger Kalilauge). In *B* entsteht ein schwarzer, in *C* ein orangerother, in *D* ein gelber, in *E* ein weisser Niederschlag, indem sich in *B* Schwefelblei, in *C* Schwefelantimon, in *D* Schwefelarsen und in *E* Schwefelzink bildet. 7. Um die Empfindlichkeit der Bleioxydlösungen gegen Schwefelwasserstoff zu zeigen, hält man einen mit Bleioxydlösung getränkten Papierstreifen in einiger Entfernung über die Mündung einer Schwefelwasserstoffgas enthaltenden Flasche.

Fig. 103.



Er wird sogleich geschwärzt. 8. Um die reducirende Wirkung des Schwefelwasserstoffs zu zeigen, giesst man in eine angesäuerte, stark verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali bis zur Entfärbung Schwefelwasserstoffwasser.

Um die Bildung des Schwefelwasserstoffs durch Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelmetalle zu zeigen, leitet man (Fig. 104 a. f. S.) aus *A* entwickeltes und in *a* getrocknetes Wasserstoffgas durch die Kugelröhre *b*, in welcher sich etwas Schwefelantimon befindet. Die Kugelröhre ist mit einer Leitungsröhre verbunden, welche das Gas in den Cylinder *B* führt, der eine Bleilösung enthält. So lange die Kugel der Kugelröhre nicht erwärmt wird, erleidet die Bleilösung durch das eintretende Gas keine Veränderung. Erhitzt man aber die Kugelröhre, so bildet sich Schwefelwasserstoff, metallisches Antimon scheidet sich in der Kugelröhre ab und die Bleilösung wird schwarz gefällt.

Schwefelwasserstoff durch directe Synthese erzeugt.

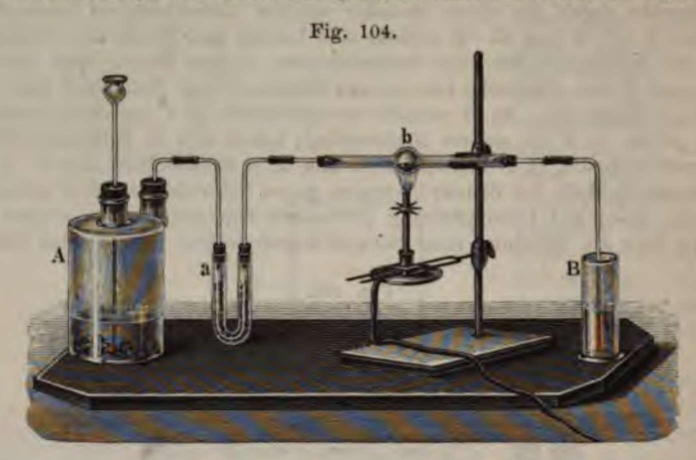
Derselbe Apparat kann benutzt werden, um die Bildung des Schwefelwasserstoffs bei Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefel, welcher in die Kugelröhre bei *b* gebracht und dort bis nahe zu seinem Siedepunkt erhitzt wird, zu zeigen. In *B* befindet sich gleichfalls eine Bleilösung, um den gebildeten Schwefelwasserstoff nachzuweisen.

Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd.

Ein sehr instructives und für Anfänger überraschendes Experiment ist nachstehendes in Fig. 105 (a. f. S.) versinnlichtes, welches die Wechselzersetzung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff erläutert.

Man leitet in den Ballon *A* zuerst Schwefelwasserstoffgas, welches man aus dem Apparate *C* in mässigem Strome durch die seitliche Tubulatur in den Ballon treten lässt, sodann aus Quecksilber und Schwefelsäure in *B* entwickeltes Schwefeldioxydgas; die überschüssigen Gase führt man durch die Ableitungs-

Fig. 104.

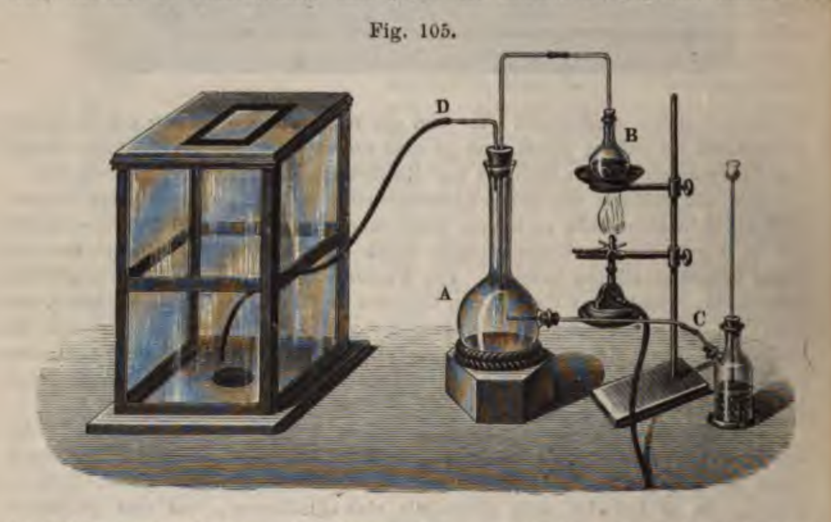


röhre *D* in einen Abzugscanal. Sehr bald beginnt die Reaction und in kurzer Zeit ist die innere Wandung des Ballons mit dichtem, intensiv gelbem Schwefel überkleidet.

Wasserstoffpersulfid.

Um Wasserstoffpersulfid darzustellen, kocht man 1 Thl. Kalk und 1 Thl. Schwefel mit 16 Thln. Wasser und giesst die filtrirte Lösung auf einmal in

Fig. 105.



die Hälfte ihres Volumens eines Gemisches aus 2 Thln. rauchender Salzsäure und 1 Thl. Wasser. Nach einer anderen Vorschrift schmilzt man 2 Thle. kohlensaures Kali und 1 Thl. Schwefel zusammen, löst die erhaltene Schwefelleber in Wasser, kocht die Lösung mit Schwefel, filtrirt und giesst das Filtrat

in dünnem Strahle in ein lauwarmes Gemisch von gleichen Theilen Salzsäure und Wasser. — Die milchige Flüssigkeit schüttet man in einen grossen, verkorkten Trichter, in dessen Schnabel sich das Wasserstoffpersulfid ansammelt. Man lüftet hierauf vorsichtig den Kork und lässt dasselbe abfliessen.

Darstellung des liquiden Schwefelwasserstoffs.

Will man mittelst des Wasserstoffschwefels liquiden Schwefelwasserstoff darstellen, so lässt man ersteren aus dem trichterförmigen Ende *a b* auf den Boden eines starken Glasrohres *b c* fliessen, welches in der Fig. 106 versinnlichten Weise vor der Lampe ausgezogen ist. Man schmilzt hierauf bei *a* ab, und überlässt das Ganze mehrere Wochen sich selbst. Allmählich setzt sich Schwefel in durchsichtigen Krystallen ab und es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, welches, durch seinen eigenen Druck zusammengepresst, liquid wird. Um es vom abgesetzten Schwefel zu trennen, taucht man den Schenkel *b c* (Fig. 107) in eine Kältemischung, wodurch der liquide Schwefelwasserstoff überdestillirt und sich in *c* sammelt. Bricht man nun die Spitze der Röhre bei *c* ab, so wird er unter Explosion wieder gasförmig. — Es ist darauf aufmerksam zu machen, dass solche Röhren mit liquidem Schwefelwasserstoff gefährlich zu handhaben sind. Es kommt vor, dass sie, nachdem sie Jahre lang sich gehalten haben, plötzlich explodiren (Kolbe).

Fig. 106. Fig. 107.

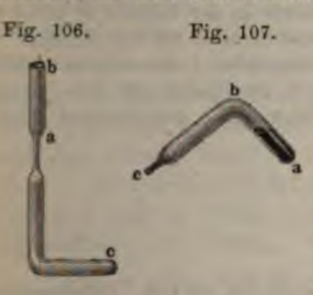


Fig. 108.



Darstellung des Schwefelchlorürs.

Zur Darstellung des Schwefelchlorürs dient der Apparat Fig. 108.

In dem Kolben *A* entwickelt man Chlorgas, welches in der Flasche *B* gewaschen und in der Chlorcalciumröhre *C* getrocknet wird. Die Retorte *D*, in welcher sich gereinigte Schwefelblumen befinden, ist mit der durch kaltes Wasser abgekühlten Vorlage *E* verbunden. Das langsam zu entwickelnde Chlorgas wird fast bis auf die Oberfläche des durch eine untergestellte Lampe

erhitzten Schwefels geleitet, wobei sich allmählich Schwefelchlorür bildet, welches in die Vorlage überdestillirt. Man setzt die Operation fort, bis beinahe aller Schwefel verschwunden ist. Der durch aufgelösten Schwefel verunreinigte, in der Vorlage angesammelte Chlorschwefel wird durch eine Destillation für sich gereinigt.

Derselbe Apparat kann zur Darstellung des Schwefeldichlorids Anwendung finden, in welchem Falle das Schwefelchlorür in der Retorte *D* nicht erwärmt wird, während das Chlorgas durchstreicht, auch ist der Apparat an einem gegen starkes Licht geschützten Orte aufzustellen. Aus dem mit Chlorgas gesättigten Chlorür wird das Chlorid durch Destillation aus dem Wasserbade abgeschieden, während fort und fort Chlor durch den Apparat geleitet und die Vorlage durch Eis abgekühlt wird.

Selen.

Symbol Se. Atomgewicht = 79. Moleculargewicht Se_2 = 158. Volumgewicht des starren (Wasser = 1): a) des amorphen: 4,3; b) des krystallisirten: 4,5; c) des blätterigen, schwarzen: 4,8. Volumgewicht des Dampfes bei 1420° (Wasserstoff = 1) berechnet: 79; (atmosphärische Luft = 1) gefunden: 5,68, berechnet 5,47. Zwei-, vier- und sechswerthig.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Selen ist bei gewöhnlicher Temperatur ein starrer Körper von dunkelbrauner Farbe und muschelig glasigem Bruche. Dünne Splitter desselben sind am Rande schön dunkelroth durchscheinend. Aus gewissen seiner Verbindungen durch Fällungsmittel niedergeschlagen, stellt es ein rothes Pulver oder prächtig scharlachrothe Flocken dar, welche getrocknet sich zu einer dunklen bleigrauen Masse zusammenziehen. Das Selen kann, wie der Schwefel, in drei allotropischen Modificationen erhalten werden. a) Die amorphe glasige Modification wird erhalten, wenn geschmolzenes Selen erstarrt; dasselbe ist roth, löst sich in Schwefelkohlenstoff und krystallisirt daraus in dunkelrothen, durchscheinenden Krystallen, welche isomorph mit dem monoklinen Schwefel sind. Es ist ein Nichtleiter der Elektricität und hat keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern erweicht nach und nach beim Erhitzen. b) Wird das amorphe oder das aus dem Schwefelkohlenstoff krystallisirte Selen längere Zeit auf 100° erwärmt, so bildet sich eine zweite Modification: das graue körnige und metallisch glänzende Selen; es ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und leitet die Elektricität; merkwürdiger Weise ist sein Leitungsvermögen von der Intensität des Lichtes abhängig, im directen Sonnenlichte ist dasselbe zehnmal, im zerstreuten Tageslichte zweimal grösser als im Dunklen. Die Leitungsfähigkeit nimmt sehr rasch mit der Lichtstärke ab; besonders empfindlich zeigt sich jenes Selen, welches so lange einer Temperatur von 210° ausgesetzt wurde, bis es eine grobkörnige Beschaffenheit annahm. Es schmilzt bei 217° und verwandelt sich bei 700° in ein tiefgelbes Gas, das jedoch erst bei 1420° die der Formel Se_2 entsprechende Dampfdichte besitzt; beide Eigen-

schaften kommen auch der amorphen Modification zu. c) Aus concentrirten Auflösungen von Selenkalium oder Selennatrium scheidet sich an der Luft ein blätteriges schwarzes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Selen aus, welches die dritte allotropische Modification darstellt; dieselbe ist ebenfalls in Schwefelkohlenstoff unlöslich, aber, wie b, löslich in Chlorselen.

Wie der Schwefel, so ist auch das Selen brennbar, wenn auch etwas schwieriger und bei höherer Temperatur; bei der Verbrennung verbreitet sich ein für das Selen höchst charakteristischer Geruch nach faulem Kohl oder Rettig. Die bei der Verbrennung entstehenden Producte sind Selenoxyd und selenige Säure, von denen ersteres den Geruch zu bedingen scheint. In rauchender Schwefelsäure löst sich das Selen mit grüner Farbe auf und es bildet sich hierbei eine eigenthümliche Verbindung, das Selensulfoxyd, $Se\,S\,O_3$.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Selen ist ein seltenes und in grösseren Mengen schwer zu beschaffendes Element; es findet sich hauptsächlich in Verbindung mit einigen Metallen, besonders mit Blei als Selenblei, Pb Se, (Clausthalit), mit Kupfer und Silber als Eukairit und Berzelianit, im Crokesit neben Thallium; ferner in sehr geringer Menge im Schwefel der liparischen Insel Volcano und in gewissen Schwefelkiesen und Kupferkiesen; daraus erklärt sich das gelegentliche Vorkommen des Selens in der Nordhäuser und englischen Schwefelsäure, so wie in dem Schlamme solcher Schwefelsäurefabriken, welche die schweflige Säure durch Röstung von Schwefel- und Kupferkiesen erzeugen.

Das Selen wird durch einen ziemlich umständlichen Process aus dem Selenschlamm gewisser Schwefelsäurefabriken, einem röthlichen, aus Selen, Schwefel, Arsenik und anderen Substanzen bestehenden Bodensatz in den Bleikammern (Gripsholm in Schweden, Lukawitz und Kraslitz in Böhmen), aus Selenblei und aus dem Flugstaube der Schornsteine gewisser Röstöfen auf Entsilberungswerken im Mansfeldischen gewonnen. Der Process besteht im Allgemeinen darin, dass man den Selenschlamm mit Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt, wodurch das Selen in Selensäure übergeführt wird; hierauf dampft man mit Salzsäure ab, wobei Chlor entweicht und die Selensäure in selenige Säure übergeführt wird; diese wird dann durch schweflige Säure zu Selen reducirt.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Berzelius entdeckte es 1817 in dem Schlamme einer Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm, in welcher die schweflige Säure durch Röstung eines Fahluner Schwefelkieses dargestellt wurde. Den neuen einfachen Körper nannte Berzelius Selen (von σελήνη, Mond), um die Aehnlichkeit seiner Eigenschaften mit denen des Tellurs (*tellus*, die Erde), wofür es zuerst gehalten worden war, anzuzeigen.

Oxyde und Oxysäuren des Selens.

Es sind nachstehende hierher gehörige Verbindungen näher gekannt:

SeO_2, Selendioxyd oder Selenigsäureanhydrid,
H_2SeO_3, Selenige Säure,
H_2SeO_4, Selensäure.

Wie man sieht, ist das Selenigsäureanhydrid dem Schwefligsäureanhydrid, die selenige Säure dem hypothetischen Hydrat der schwefligen Säure, die Selensäure der Schwefelsäure proportional zusammengesetzt. Eine als Selenoxyd bezeichnete Sauerstoffverbindung ist noch nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten; möglicher Weise ist seine Formel SeO. Von ihm scheint der Geruch des verbrennenden Selens herzurühren.

Selendioxyd. Selenigsäureanhydrid.

$\overset{IV}{Se}O_2$.

Moleculargewicht = 111. Proc. Zusammensetzung: Selen 71,3, Sauerstoff 28,7. Volumgewicht nicht bestimmt.

Eigenschaften.

Das Selendioxyd bildet weisse, glänzende vierseitige Nadeln oder eine dichte, durchscheinende Masse, welche in Wasser unter Bildung des Selenigsäurehydrats sehr leicht löslich ist; bei einer Temperatur, welche etwas unter der des Siedepunktes der Schwefelsäure liegt, verdampft es und bildet dann ein grünlich gefärbtes Gas von stechend saurem Geruche.

Darstellung. Man erhält das Anhydrid der selenigen Säure durch Verbrennen des Selens im Sauerstoffgase, wobei es in Krystallen sublimirt.

Selenigsäurehydrat.

H_2SeO_3	$\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}\overset{IV}{Se}O$
Empirische Formel.	Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 129. Proc. Zusammensetzung: Selen 61,45, Sauerstoff 37,01, Wasserstoff 1,54.

Eigenschaften.

Das Selenigsäurehydrat bildet grosse, farblose, säulenförmige Krystalle, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, sie besitzen einen rein sauren Geschmack und rein saure Reaction. Aus seiner Lösung wird durch verschiedene reducirende Agentien, wie Eisen, Zink, schweflige

Säure u. a., rothes pulverförmiges Selen gefällt; durch Stehen an der Luft wird die Auflösung röthlich, weil die hineinfallenden organischen Staubtheilchen gleichfalls eine Reductien zu rothem amorphem Selen bewirken; Schwefelwasserstoff und selenige Säure reduciren sich zu Selenschwefel und Wasser.

Die rationelle Formel drückt aus, dass die selenige Säure zweibasisch ist und dass das Selen darin als vierwerthiges Element fungirt; je nachdem nur ein oder beide Wasserstoffatome bei der Salzbildung durch Metall vertreten sind, werden die selenigsauren Salze oder Selenite als saure oder neutrale unterschieden.

Selensäure.

H_2SO_4	$\left.\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\right\} \overset{VI}{Se}O_2$
Empirische Formel.	Rationelle Formel.

Moleculargewicht: 145. Volumgewicht 2,5 bis 2,6 (Wasser = 1). Proc. Zusammensetzung: Selen 54,60, Sauerstoff 44,02, Wasserstoff 1,38.

Eigenschaften.

Die Selensäure stellt eine der concentrirten Schwefelsäure sehr ähnliche, scharf sauer schmeckende, farblose Flüssigkeit dar. Die concentrirte Säure erhitzt sich beim Vermischen mit Wasser gerade so wie Schwefelsäure und zieht auch aus der Luft Feuchtigkeit an.

Beim Erhitzen über 285° zerfällt sie in Sauerstoff und selenige Säure; zu Salzsäure verhält sie sich analog den Hyperoxyden, sie entwickelt Chlor und wird zu seleniger Säure reducirt:

$$H_2SeO_4 + 2HCl = H_2O + H_2SeO_3 + 2Cl;$$

von schwefliger Säure und von Schwefelwasserstoff wird sie nicht reducirt. Die wässerige Säure löst unter Erwärmen Gold und Kupfer unter Bildung von seleniger Säure auf, während Eisen oder Zink Wasserstoff entwickeln und die entsprechenden selensauren Salze bilden.

Die selensauren Salze oder Selenate besitzen dieselbe Krystallform und denselben Wassergehalt wie die entsprechenden schwefelsauren, sind also isomorph mit diesen.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält die Selensäure durch Zersetzung des selensauren Kupfers mit Schwefelwasserstoff. Die dabei stattfindende Umsetzung wird durch die nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

$$CuSeO_4 + H_2S = CuS + H_2SeO_4.$$

Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung wird durch Abdampfen möglichst concentrirt; die concentrirte Säure hat ein specifisches Gewicht von 2,6 und enthält noch 5 Proc. Wasser.

Selen und Wasserstoff.

Es ist nur eine Verbindung des Selens mit Wasserstoff bekannt.

Selenwasserstoff.

Syn. Wasserstoffselenid.

H_2Se.

Moleculargewicht = 81. Volumgewicht (Wasserstoff = 1): 40,5; Volumgewicht (atmosph. Luft = 1): 2,795. Proc. Zusammensetzung: Selen 97,6 Wasserstoff 2,4.

Der Selenwasserstoff besitzt in seinen Eigenschaften die gröss Aehnlichkeit mit dem Schwefelwasserstoff. So wie dieser ist er ein farb loses, höchst übelriechendes Gas, von dem Charakter einer Sulfosäu ist in Wasser leicht löslich, die Lösung zersetzt sich an der Luft unt Abscheidung von rothem Selen. Noch bei — 15° ist der Selenwass stoff gasförmig; mit den meisten Metalloxyden setzt er sich in nied fallende Selenmetalle und Wasser um.

Darstellung.

Darstellung. Es wird analog dem Schwefelwasserstoffe durch Zersetzung von Selenmetallen mittelst verdünnter Säuren erhalte Besser wird es durch Erhitzen von Selen in einem langsamen Stro von getrocknetem und luftfreiem Wasserstoff dargestellt. Das Gas mu über Quecksilber aufgefangen werden.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Wie in den übrigen Beziehung so ist auch in der Zusammensetzung dem Volumen nach der Selenwasserst das Analogon des Schwefelwasserstoffs. Schmilzt man Zinn in einem gem senen Volumen Selenwasserstoffgas, so wird ihm das Selen entzogen und verändert sich das Volumen des Gases nicht. Hieraus folgt nachstehende trachtung:

1 Vol. Selenwasserstoff wiegt	40,5
davon ab 1 Vol. Wasserstoff	1
bleiben als Rest . .	39,5

dies ist aber $\frac{79}{2}$, d. h. $\frac{1}{2}$ Vol. Selendampf, so dass demnach 1 Vol. Se wasserstoff aus der Condensation von $\frac{1}{2}$ Selendampf und 1 Vol. Wasser entsteht, oder, was dasselbe ist, 2 Volumina Wasserstoffgas und 1 Vol. Sel dampf vereinigen sich zu 2 Vol. Selenwasserstoff:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Se\\Se\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = 2\,H\,Se\,H$$

1 Vol Wasserst. = n Mol.	1 Vol. Selendampf = n Mol.	1 Vol. Wasserst. = n Mol.	2 Volumina Selenwasserstoff = 2 n Mol.

Von sonstigen Verbindungen des Selens sind zu erwähnen: Das Selensulfid, SeS_2; es bildet kleine citronengelbe Krystallflitter und wird erhalten durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine concentrirte Lösung von seleniger Säure. Aus Lösungen von Selen und Schwefel in Schwefelkohlenstoff krystallisiren isomorphe Gemische von wechselnder Zusammensetzung.

Mit Chlor bildet das Selen ganz ähnliche Verbindungen wie der Schwefel. Bis jetzt sind bekannt: Selenchlorür, Se_2Cl_2; es wird wie das Schwefelchlorür dargestellt; es löst beim Erhitzen, auch hier dem Schwefelchlorür analog, Selen auf, beim Erkalten scheidet sich das letztere als graues Selen aus (vergl. S. 214). Das Selentetrachlorid, $SeCl_4$, ist ein weisser, fester Körper, der sich sublimiren lässt, ohne vorher zu schmelzen. Das Selenylchlorid, $SeOCl_2$, ist eine gelblich gefärbte, bei 179,5° siedende Flüssigkeit von 2,4 Vol.-Gew., die in Wasser gelöst in Salzsäure und selenige Säure zerfällt.

Das Selenbromür, Se_2Br_2, ist eine schwarzrothe Flüssigkeit; das Selentetrabromid, $SeBr_4$, ist ein orangerothes Krystallpulver.

Mit Jod bildet das Selen sehr unbeständige Verbindungen, die in ihrer Zusammensetzung den Chloriden und Bromiden zu entsprechen scheinen.

Tellur.

Symbol Te. Atomgewicht Te = 128. Volumgewicht des starren: 6,183. (Wasser = 1.) Zwei-, vier- und sechswerthig.

Eigenschaften.

Das Tellur ist im Aeusseren den Metallen sehr ähnlich und wurde auch in der That früher von den Chemikern den Metallen beigezählt; es schliesst sich jedoch durch sein chemisches Verhalten an den Schwefel und das Selen an und bildet mit diesen eine natürliche Gruppe.

Es zeigt eine bläulichweisse Farbe und vollkommenen Metallglanz, leitet die Wärme gut und ist ein Halbleiter der Elektricität, schmilzt bei 500° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; in noch höheren Hitzegraden siedet es und verwandelt sich in einen goldgelben Dampf. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt, wenn es selenfrei ist, ohne Geruch mit blauer Flamme zu telluriger Säure. In Schwefelsäure ist es, ohne Oxydation, mit amethystrother Farbe löslich und wird daraus durch Wasser zum Theil unverändert niedergeschlagen: eine Eigenschaft, durch die es sich, bei aller sonstigen Aehnlichkeit mit den Metallen, von diesen wesentlich unterscheidet. Nach neueren Untersuchungen bildet sich hierbei eine eigenthümliche Verbindung, das Tellursulfoxyd: $TeSO_3$. Von Salpetersäure wird das Tellur unter Oxydation zu telluriger Säure aufgelöst, im Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Tellur gehört zu den seltensten Körpern und findet sich namentlich äusserst selten gediegen, meist in Verbindung mit

Metallen, wie Gold, Silber, Blei, Wismuth, in verschiedenen Mineralien. Das meiste Tellur wurde bisher aus den siebenbürgischen Golderzen gewonnen, doch hat man es neuerlich auch in Nord- und Südamerika (Bolivia), bei Schemnitz in Ungarn und auf Silbergruben im Altai gefunden.

Darstellung.

Darstellung. Es wird aus den tellurhaltigen Erzen durch sehr umständliche und, je nach der Natur der Erze, verschiedene Methoden dargestellt.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Tellur wurde 1782 von Müller von Reichenstein entdeckt; er erkannte es als einen neuen, eigenthümlichen Körper, der insbesondere von Wismuth und Antimon verschieden sei; letztere Angabe wurde von Bergmann bestätigt. Eingehendere Untersuchungen nahm Klaproth 1798 vor, er gab dem Elemente den Namen Tellur; am vollständigsten wurde es von Berzelius untersucht.

Verbindungen des Tellurs.

Die Verbindungen des Tellurs sind, soweit man sie kennt, denen des Selens vollkommen analog.

Telluroxyd, Tellurigsäureanhydrid, TeO_2, bildet sich beim Verbrennen des Tellurs an der Luft als ein farbloses, krystallinisches, in Wasser unlösliches, leicht schmelzbares Sublimat. Die tellurige Säure, H_2TeO_3, ist eine weisse, wollige Masse, deren wässerige Lösung sich schon bei 40° zersetzt, indem sich das Anhydrid ausscheidet. Aus der Lösung der tellurigen Säure in Chlorwasserstoffsäure wird durch Schwefeldioxyd das Tellur als ein dunkelgraues Pulver niedergeschlagen. Schwefelwasserstoff fällt daraus ein Gemenge von Schwefel und Tellur. Die tellurige Säure bildet mit den Basen die tellurigsauren Salze oder Tellurite. — Gegen starke Säuren zeigt das Anhydrid auch basische Eigenschaften und bildet damit Salze, die jedoch sehr unbeständig sind.

Tellursäure, H_2TeO_4, ist krystallisirbar, von metallischem Geschmack, schwach saurer Reaction und löslich in Wasser. Beim Erhitzen geht sie in das Anhydrid: Tellurtrioxyd, TeO_3, ein gelbes, in Wasser, Säuren und Alkalien unlösliches Pulver, über. Die Tellursäure liefert mit Basen die tellursauren Salze (Tellurate). Sie bildet sich durch Schmelzen von telluriger Säure mit Salpeter oder Kalichlorat oder, indem man in eine Lösung von telluriger Säure in Aetzkali Chlorgas einleitet. Am leichtesten erhält man sie durch Oxydation der in verdünnter überschüssiger Salpetersäure gelösten tellurigen Säure durch Bleisuperoxyd. Zu Chlorwasserstoff verhält sich die Tellursäure wie die Selensäure: sie entwickelt Chlor und wird unter Lösung zu telluriger Säure reducirt.

Tellurwasserstoff, H_2Te, ist ein dem Schwefel- und Selenwasserstoff sehr ähnliches, farbloses, stinkendes, giftiges, in Wasser lösliches Gas, welches Lackmus röthet und mit bläulicher Flamme verbrennt. Die

wässerige Lösung wird durch den Sauerstoff der Luft zersetzt und Tellur scheidet sich allmählich ab. Tellurwasserstoff fällt wie Schwefelwasserstoff viele Metallsalze unter Bildung von Tellurmetallen. Man erhält ihn durch Auflösen von Tellurmetallen, z. B. Tellurzink, in Salzsäure:

$$ZnTe + 2HCl = ZnCl_2 + H_2Te.$$

Die Verbindungen des Tellurs mit den Metallen sind den entsprechenden des Schwefels und des Selens vielfach analog; die mit Wismuth, Blei, Silber und Gold bilden interessante Mineralien.

IV. Elemente der Stickstoffgruppe.

Hierher gehören Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon.

Stickstoff. Nitrogenium. Azotum.

Symbol N. Atomgewicht = 14. Moleculargewicht N_2 = 28. Volumgewicht (Wasserstoff = 1): 0,969. Absolutes Gewicht: 1000 ccm bei 0^0 und 760 mm Barometerstand wiegen 1,2544 g. Ein-, drei- und fünfwerthig.

Eigenschaften.

Der Stickstoff ist ein farbloses, geruchloses, geschmackloses Gas, welches sich durch sein Aussehen in keiner Weise von der atmosphärischen Luft unterscheiden lässt. Als Cailletet den Stickstoff bei gewöhnlicher Temperatur einem Drucke von 300 Atmosphären aussetzte und hierauf das Gas plötzlich sich ausdehnen liess, gelang es ihm, in Folge der bedeutenden Temperaturerniedrigung, denselben in den flüssigen Aggregatzustand überzuführen. Der Stickstoff ist etwas leichter als die atmosphärische Luft und besitzt eine um ein Geringes grössere Strahlenbrechung; sein hervorragendster Charakter besteht in dem Mangel positiver Merkmale. Er ist nicht brennbar und unterhält auch das Brennen anderer Körper nicht, brennende Körper erlöschen darin augenblicklich, ebenso wenig ist er fähig, das Athmen der Thiere zu unterhalten, weshalb letztere darin ersticken (daher die Namen Stickstoff und Azotum, von *α privativ.* und ζωή, Leben); jedoch ist er in keiner Weise positiv schädlich, wie schon aus seiner Anwesenheit in der atmosphärischen Luft hervorgeht. In Wasser ist er sehr wenig löslich, und kann daher über Wasser aufgefangen werden. Wegen dieser negativen Eigenschaften kann man das Stickstoffgas nur durch die Abwesenheit aller jener Charaktere erkennen, die anderen Gasen zukommen.

Auch die Affinitätsverhältnisse des Stickstoffs sind vorzugsweise negativer Art. Er hat nämlich eine verhältnissmässig geringe Verwandt-

schaft zu anderen Elementen und geht mit ihnen nur schwierig Verbindungen ein. Er verbindet sich zwar mit Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor Kohlenstoff, Metallen, und es sind, namentlich in letzterer Zeit, mehrere Verbindungen des Stickstoffs mit Metallen und Metalloiden auch au directem Wege dargestellt; allein diese Verbindungen sind, einmal dargestellt, im Allgemeinen durch eine geringe Beständigkeit, d. h. durch eine grosse Neigung, in ihre Bestandtheile zu zerfallen, ausgezeichnet

Vorkommen.

Vorkommen. Reiner Stickstoff als solcher scheint sich in der Natur nicht vorzufinden; mit Sauerstoff und sehr geringen Quantitäten anderer Stoffe gemengt findet er sich in der uns umgebenden atmosphärischen Luft, von der er ungefähr $^4/_5$ dem Volumen nach ausmacht 100 Raumtheile atmosphärischer Luft enthalten nämlich 79 Raumtheile Stickstoff. Er findet sich ferner, an andere Elemente chemisch gebunden in den salpetersauren Salzen (daher der Name Nitrogenium, von Nitrum [Salpeter] und γεννάω), in dem Ammoniak, im Meteoreisen und als Bestandtheil vieler pflanzlicher und thierischer Stoffe. Namentlich von letzteren sind die wichtigsten und für das Leben der Thiere bedeutungsvollsten, wie die Bestandtheile des Blutes, der Muskeln, der Nerven durch ihren Gehalt an Stickstoff besonders ausgezeichnet.

Darstellung.

Darstellung. Die gebräuchlichsten Methoden der Darstellung des Stickstoffs beruhen darauf, dass man der atmosphärischen Luft welche, wie soeben erwähnt, im Wesentlichen als ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff zu betrachten ist, den ersteren durch Substanzen entzieht, die sich, wegen ihrer grossen Verwandtschaft zu ihm, leicht damit verbinden. Zu diesen Substanzen gehört der Phosphor, gewisse Metallsulfide und Metalle. Wenn man in atmosphärische Luft, die über Wasser abgesperrt ist, Phosphor bringt und diesen anzündet, so verbindet sich der verbrennende Phosphor mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu Phosphorpentoxyd, das sich im Sperrwasser allmählich auflöst das rückständige Gas ist Stickstoff, dem noch ein geringer Rest von Sauerstoff, sowie die in der atmosphärischen Luft vorhanden gewesene Kohlensäure beigemengt ist. Auch bei gewöhnlicher Temperatur kann der Phosphor der atmosphärischen Luft den Sauerstoff entziehen, indem er sich mit letzterem allmählich verbindet; dasselbe bewirkt eine Lösung von Kaliumsulfid; doch ist in beiden Fällen eine längere Einwirkung nothwendig. Eine gewöhnliche Methode, die ein sehr reines Gas liefert besteht darin, der atmosphärischen Luft ihren Sauerstoff durch glühendes Kupfer zu entziehen, welches sich dabei mit dem Sauerstoff chemisch vereinigt. Hat man die atmosphärische Luft, bevor man sie über das glühende Kupfer streichen lässt, vorher durch Röhren geleitet, in welchen sich Substanzen befinden, welche die in ihr enthaltenen geringen Mengen von Kohlensäure und Wasserdampf binden, so erhält man auf diesem Wege völlig reines Stickstoffgas. Sehr häufig bereitet man das letztere auch dadurch, dass man einer chemischen Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, welche den Namen Ammoniak führt, den Wasser-

stoff durch Chlor entzieht, wodurch der Stickstoff in Freiheit gesetzt wird. Da die Formel des Ammoniaks

$$H_3N$$

ist, so wird der Vorgang durch folgende Formelgleichung veranschaulicht:

$$H_3N + 3\,Cl = 3\,HCl + N.$$

Auch durch Kochen einer concentrirten Auflösung von salpetrigsaurem Ammonium wird reines Stickstoffgas erhalten. Dieses Salz zerfällt dabei in Stickstoff und Wasser:

$$\underbrace{(H_4N)\,NO_2}_{\text{salpetrigsaures Ammonium.}} = N_2 + 2\,H_2O.$$

Zu den Substanzen, welche der atmosphärischen Luft den Sauerstoff entziehen, gehören auch gewisse organische Körper, darunter Gallus- und Pyrogallussäure, von denen namentlich letztere bei Gegenwart von Alkalien diese Sauerstoffentziehung sehr rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt.

Geschichtliches. Rutherford kann insofern als der Entdecker des Stickstoffs angesehen werden, als er 1772 zuerst zeigte, dass die Luft einen Bestandtheil enthalte, welcher an und für sich zur Unterhaltung des Athmens und des Verbrennens unbrauchbar sei. Einige Jahre später ermittelten Scheele und Lavoisier fast gleichzeitig die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft und somit auch die Natur des Stickstoffs. Lavoisier nannte ihn Azotum und Chaptal Nitrogenium.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Stickstoffs a) durch Verbrennen von Phosphor in abgesperrter Luft.

Wenn es sich nicht gerade darum handelt, absolut reines Stickstoffgas zu erhalten, sondern zunächst nur darum, die wesentlichsten Eigenschaften desselben kennen zu lernen und zu zeigen, dass nach Hinwegnahme des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft Stickstoff als der andere Bestandtheil derselben zurückbleibt, so verfährt man am einfachsten wie folgt:

Man bringt einen flachen grossen Kork, einen sogenannten Spundkork, auf das Wasser der pneumatischen Wanne, stellt auf selben ein kleines Porcellanschälchen, in welchem sich ein Stückchen Phosphor befindet, zündet letzteren an und stürzt nun über diese Vorrichtung eine grosse Glasglocke derart, dass ihr unterer Rand etwa 25 mm tief in das Wasser taucht. Indem der Phosphor verbrennt, entzieht er der in der Glocke abgesperrten atmosphärischen Luft ihren Sauerstoff, mit welchem er sich zu Phosphorpentoxyd verbindet, das sich im Wasser sogleich auflöst; in Folge dessen zeigt sich nach dem Erlöschen des Phosphors und dem Erkalten der Glocke das Volumen der abgesperrten Luft um etwa 1/5 vermindert. Die rückständige Luft ist Stickstoff. Dieses Stickstoffgas ist aber nicht ganz rein, denn es enthält noch geringe Mengen von Kohlensäure, die sich in der atmosphärischen Luft finden, und ausserdem auch etwas Sauerstoff, da der Phosphor schon aufhört zu brennen, bevor sämmtlicher Sauerstoff verschwunden ist. Das Experiment veranschaulicht Fig. 109 (a. f. S.).

b) durch Leiten von Luft über glühendes Kupfer.

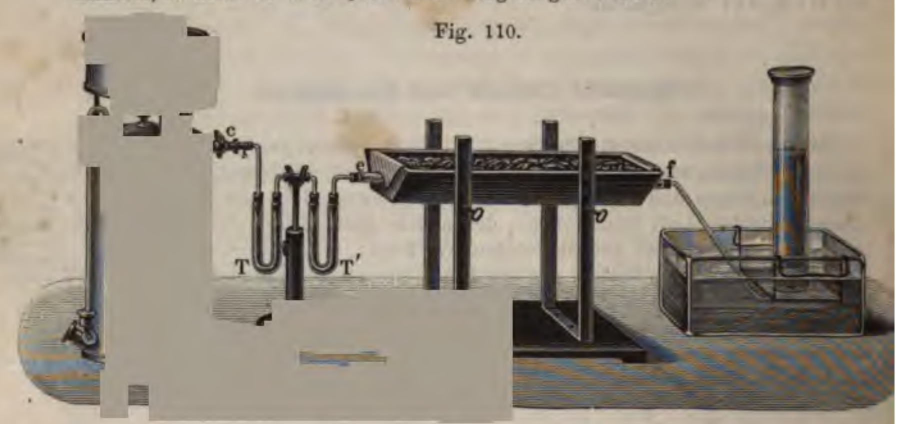
Ganz reinen Stickstoff erhält man, indem man von Kohlensäure und Wasserdampf vorher befreite atmosphärische Luft über glühendes metallisches Kupfer leitet, Fig. 110.

Die schwer schmelzbare, an beiden Enden offene Glasröhre *ef* füllt man mit Kupferdrehspänen, legt sie in einen sogenannten Verbrennungsofen und verbindet sie bei *f* mit einem Gasleitungsrohr, welches in die Sperrflüssigkeit der pneumatischen Wanne führt. An das Ende *e* fügt man zwei U-förmige Glasröhren *T T'*, von denen die eine mit Stücken von Kalihydrat, die andere mit Bimsstein gefüllt ist, welcher mit concentrirter Schwefelsäure getränkt wurde. Die eine dieser Glasröhren dient zur Absorption der in der Luft enthaltenen Kohlensäure, die andere zur Absorption des Wasserdampfes. Bei *c* ist die mit Kalihydrat gefüllte Röhre mit einem, atmosphärische Luft enthaltenden Gasometer verbunden. Man erhitzt nun die Kupferdrehspäne und lässt aus dem Gasometer langsam atmosphärische Luft treten. Dieselbe streicht über die glühenden Kupferdrehspäne, giebt an diese ihren sämmtlichen Sauerstoff ab, indem sich Kupferoxyd bildet, während der Stickstoff durch das Gasleitungsrohr in die Sperrflüssigkeit der pneumatischen Wanne tritt und hier aufgefangen werden kann. Weil der Stickstoff in Wasser sehr wenig löslich ist, so kann er über Wasser aufgesammelt werden; will man ihn aber absolut trocken erhalten, so muss er über Quecksilber aufgefangen werden.

Fig. 109.



Fig. 110.



c) durch Zersetzung von Ammoniak mittelst Chlor.

Um reines Stickstoffgas durch Zersetzung des Ammoniaks vermittelst Chlor zu erhalten, bedient man sich des in Fig. 112 abgebildeten Apparates. Die Ausführung des Verfahrens verlangt aber besondere Vorsicht.

In dem Kolben wird aus Braunstein und Salzsäure Chlorgas entwickelt und dieses in eine mit wässerigem Ammoniak gefüllte Wulf'sche Flasche geleitet. Das Ammoniak wird darin unter Entwickelung einer grossen Menge von kleinen Gasblasen, zuweilen unter Feuererscheinung (wenn das Ammoniak concentrirt ist), zersetzt und der Stickstoff auf gewöhnliche Weise aufgesammelt.

Bei dieser Methode, die ein sehr reines Stickstoffgas liefert, ist jedoch grosse Vorsicht dringend geboten und dahin zu sehen, dass Ammoniak stets im Ueberschusse vorhanden ist. Indem nämlich 3 Atome Chlor 1 Mol. Ammoniak zersetzen, werden 3 Mol. Chlorwasserstoffsäure gebildet, die sich mit drei weiteren Molecülen des überschüssig vorhandenen Ammoniaks zu Salmiak vereinigen:

$$\underbrace{4\,H_3N}_{4\,.\,17} + \underset{3\,.\,35,5}{3\,Cl} = N + 3\,(H_3N,\ H\,Cl).$$

$$4 \text{ Molgew. } H_3N = 68 + 3 \text{ Atgew. } Cl = 106,5.$$

Ist aber alles vorhandene Ammoniak auf die angegebene Weise zersetzt und es wird in die Flüssigkeit noch länger Chlor eingeleitet, so vereinigt sich letzteres mit Stickstoff zu Chlorstickstoff, einer höchst gefährlichen, furchtbar explosiven Verbindung, deren Bildung daher zu verhüten ist. Man muss also dafür Sorge tragen, dass Ammoniak stets im Ueberschusse vorhanden ist. Dies wird aber der Fall sein, wenn auf je 3 Atomgewichte Chlorgas, die eingeleitet werden, mindestens 5 Moleculargewichte (5 . 17 = 85) Ammoniak vorhanden sind. Es

Fig. 111.



ist für alle Fälle zweckmässiger, einen noch grösseren Ueberschuss von Ammoniak, auf 3 Atomgewichte Chlor etwa 8 Moleculargewichte Ammoniak zu nehmen, sonach auf 106,5 Gewthle. (3 . 35,5) Chlor 136 Gewthle. (8 . 17) Ammoniak. Gesetzt, wir hätten in der Flasche 240 g Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. Ammoniakgehalt, so sind in diesen 240 g 24 g Ammoniak enthalten, von dem ein genügender Theil unzersetzt bleibt, wenn wir dem Gewichte nach nicht mehr als 18,7 g Chlor einleiten. Wir dürfen daher auf 240 g der obigen Ammoniakflüssigkeit nicht mehr als 23 g Braunstein und 38,4 g Chlorwasserstoffsäuregas, entsprechend 100 g Salzsäure von 1,19 Volumgewicht, zur Chlorentwickelung verwenden. Da jedoch der käufliche Braunstein kein reines Mangansuperoxyd ist, so sind diese Verhältnisse je nach dem Gehalte des Braunsteins an Superoxyd zu modificiren.

Das Stickstoffgas eignet sich nicht dazu, um in einem Vorlesungsversuche das Ersticken der Thiere darin zu zeigen; denn da der Stickstoff nicht positiv

schädlich ist, sondern nur durch den Mangel an Sauerstoff wirkt, so leben die Thiere, in dieses Gas eingesperrt, einige Zeit, und die Prägnanz des Versuches geht durch diesen Umstand verloren.

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff.

Der Stickstoff verbindet sich mit Sauerstoff in nicht weniger als fünf Verhältnissen, welche, nach ihrem steigenden Sauerstoffgehalte angeordnet, folgende Zusammensetzung besitzen und nachstehende Namen tragen:

N_2O, Stickstoffmonoxyd oder Stickstoffoxydul,
NO, Stickstoffdioxyd oder Stickstoffoxyd,
N_2O_3, Stickstofftrioxyd oder Anhydrid der salpetrigen Säure,
NO_2, Stickstofftetroxyd oder Untersalpetersäure,
N_2O_5, Stickstoffpentoxyd oder Anhydrid der Salpetersäure.

Da das Atomgewicht des Stickstoffs $= 14$, das des Sauerstoffs $= 16$ ist, so verhalten sich in den Stickstoffsauerstoffverbindungen die Gewichtsverhältnisse des Stickstoffs zu denen des Sauerstoffs wie:

$$
\begin{array}{rcl}
 & \text{N} \quad \text{O} & \\
2.14 = & 28 : 16 & \ldots\ldots \text{ im Stickstoffmonoxyd,} \\
 & 14 : 16 & \ldots\ldots \text{ im Stickstoffdioxyd,} \\
2.14 = & 28 : 48 & = 3.16 \text{ im Stickstofftrioxyd,} \\
 & 14 : 32 & = 2.16 \text{ im Stickstofftetroxyd,} \\
2.14 = & 28 : 80 & = 5.16 \text{ im Stickstoffpentoxyd.}
\end{array}
$$

Diese Verbindungen liefern somit, wie schon früher die des Chlors und des Schwefels mit Sauerstoff, einen prägnanten Beleg für das Gesetz der multiplen Proportionen und dieses findet wiederum seine causale Ableitung in der Annahme von Atomen, d. i. untheilbaren, mit einem unveränderlichen Gewichte begabten und in Wirksamkeit tretender kleinsten Massen.

Keine einzige dieser Stickstoffsauerstoffverbindungen kann in erheblicher Menge durch directe Einwirkung ihrer Elemente auf einander dargestellt werden. Man erhält sie vorzugsweise auf indirectem Wege indem man ihre Bestandtheile *in statu nascendi*, durch Zersetzungsaffinitäten auf einander einwirken lässt. Der wichtigste Ausgangspunkt für die Darstellung derselben ist eine Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff, welche unter der usuellen Bezeichnung Salpetersäure oder Scheidewasser seit Jahrhunderten bekannt und in der Industrie in vielfacher Anwendung ist. Es erscheint daher zweckmässig auch hier von dieser Verbindung auszugehen.

Salpetersäure. Salpetersäurehydrat.

HNO_3 — Empirische Formel.

$\overset{II}{H}\overset{V}{O}\overset{II}{N}O_2$ — Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 63. Volumgewicht: 1,521 (Wasser = 1). Procentische Zusammensetzung: Stickstoff 22,2, Sauerstoff 76,2, Wasserstoff 1,6.

Eigenschaften.

Die Salpetersäure stellt im vollkommen reinen Zustande eine farblose, stechend riechende, an der Luft schwach rauchende und im höchsten Grade ätzende Flüssigkeit dar. Sie besitzt einen intensiv sauren Geschmack und röthet Lakmustinctur energisch. Die Haut, sowie überhaupt thierische Gewebe, färbt sie gelb und wirkt auf sie in hohem Grade zerstörend. Bis auf — 50° C. abgekühlt, wird sie fest, bei + 86° C. siedet sie und verwandelt sich in Dampf. Aus der Luft zieht sie begierig Wasser an und mischt sich mit demselben in allen Verhältnissen. Auf der grossen Neigung der Salpetersäure, Wasser anzuziehen, beruht es, dass sie an der Luft Nebel ausstösst oder raucht. Da sie nämlich eine ziemlich bedeutende Dampftension besitzt, so verwandelt sie sich auch bei gewöhnlicher Temperatur schon zum Theil in Dampf; kommt nun dieser in feuchte Luft, so nimmt er Wasser auf und bildet damit eine leichter condensirbare Flüssigkeit, die sich zunächst als Nebel in ausserordentlich kleinen Tröpfchen niederschlägt (vergl. das Rauchen des Schwefeltrioxyds, S. 185). Durch Vermischen der Salpetersäure mit Wasser wird ziemlich viel Wärme entwickelt, und alle diese Mischungen, welche man im Allgemeinen verdünnte Salpetersäure nennt, zeigen einen höheren Siedepunkt als die reine Salpetersäure. Sehr bemerkenswerth ist auch das eigenthümliche Verhalten dieser Mischungen bei der Destillation. Wird nämlich Salpetersäure, mit wenig Wasser vermischt, der Destillation unterworfen, so geht stärkere Säure über und wasserreichere bleibt zurück. Wird dagegen Salpetersäure mit viel Wasser gemischt und dieses Gemisch destillirt, so sind die zuerst übergehenden Partien fast reines Wasser und in der Retorte bleibt stärkere oder, wie man auch sagt, concentrirtere Säure zurück. Dabei steigt die Temperatur der siedenden Flüssigkeit fortwährend, bis sie 120,5° C. bei 735 mm Barometerstand beträgt. Dann aber bleibt sie stationär bis ans Ende der Destillation und es geht eine Säure über, die 32 Proc. ihres Gewichtes Wasser enthält. Unter wechselndem Drucke aber ist die Zusammensetzung dieser bei constanter Temperatur siedenden Säure wieder eine wechselnde.

Die Salpetersäure ist eine wenig beständige Verbindung, die schon unter dem Einflusse des Lichtes zersetzt wird; einige Zeit der Einwirkung desselben ausgesetzt, färbt sie sich gelb, indem sie in Stickstofftetroxyd, NO_2, und Sauerstoff zerfällt. Ersteres bleibt in der unzer-

setzten Säure aufgelöst und bedingt eben ihre gelbe Färbung, letzte[r] entweicht gasförmig. Sind die Gefässe, in welchen sich die Säure b[e]findet, luftdicht verschlossen, so können sie dadurch zersprengt werd[en]. Daher ergiebt sich die praktische Regel, die Salpetersäure an vor de[m] Lichte geschützten Orten aufzubewahren. Auch durch länger fo[rt]gesetztes Kochen, sowie durch Erhitzen ihres Dampfes bis zur schwach[en] Rothgluth der Röhren, durch welche er streicht, erleidet die Salpete[r]säure eine ähnliche partielle Zersetzung. Leitet man Salpetersäuredam[pf] durch heftig glühende Röhren, so wird sie vollständig in Sauersto[ff,] Wasser und Stickstoff zerlegt. Bei der Behandlung mit concentrirt[er] Schwefelsäure oder mit Phosphorsäureanhydrid endlich zerfällt sie [in] salpetrige Säure, Wasser und Sauerstoff. — Kohle, Schwefel und ande[re] Metalloide sowie die meisten Metalle zersetzen sie, indem sie sich m[it] einem Theil ihres Sauerstoffs chemisch vereinigen, während Stic[k]stofftetr- und dioxyd, salpetrige Säure etc. entweichen. Diese Ze[r]setzungen sind insofern sehr instructiv, als sie lehren, wie die Salpete[r]säure unter Abscheidung von Wasser allmählich ein Atom Sauersto[ff] nach dem anderen abgeben kann und zwar Sauerstoff, der *in statu na[s]cendi* mit sehr energischen Affinitäten begabt ist. Die angegeben[en] Zersetzungen finden durch nachfolgende Gleichungen einen schematisch[en] Ausdruck.

a. Es zerfällt die Salpetersäure unter Einwirkung des Lichtes, bei[m] Kochen u. s. w., in Stickstofftetroxyd, Wasser und Sauerstoff:

$$2\,HNO_3 = 2\,NO_2 + H_2O + O.$$

b. Unter der Einwirkung der Schwefelsäure, der wasserfrei[en] Phosphorsäure und, unter gewissen Bedingungen, jener des Silbers, [in] Stickstofftrioxyd, Wasser und Sauerstoff:

$$2\,HNO_3 = N_2O_3 + H_2O + 2\,O.$$

c. Unter der Einwirkung des Kupfers in Stickstoffdioxyd, Wass[er] und Sauerstoff, beziehentlich Kupferoxyd:

$$2\,HNO_3 = 2\,NO + H_2O + 3\,O,$$

oder

$$2\,HNO_3 + 3\,Cu = 2\,NO + H_2O + 3\,CuO.$$

d. Unter der Einwirkung des Zinks, bei Einhaltung gewisser B[e]dingungen, in Stickoxydul, Wasser und Sauerstoff, beziehentlich Zin[k]oxyd:

$$2\,HNO_3 = N_2O + H_2O + 4\,O,$$

oder

$$2\,HNO_3 + 4\,Zn = N_2O + H_2O + 4\,ZnO.$$

e. In starker Glühhitze endlich in Wasserdampf, Stickstoff un[d] Sauerstoff:

$$2\,HNO_3 = 2\,N + H_2O + 5\,O.$$

Oxydirende Wirkungen.

Die Salpetersäure ist sonach ein Oxydationsmittel und zwar ei[n] sehr kräftiges, dessen wir uns in der Chemie sehr häufig da bediene[n]

wo wir Körper mit Sauerstoff verbinden wollen. Die Oxydation der Körper auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure erfolgt nicht selten unter Licht- und Wärmeentwickelung, also unter Feuererscheinung, die Oxydation der Metalle meist unter Auflösung derselben. Die Auflösung enthält das Metall in Form eines sogenannten Salzes. Sie ist sonach keine Auflösung des Metalles im gewöhnlichen physikalischen Sinne, deren Wesen darin besteht, dass der chemische Charakter des aufgelösten Körpers nicht verändert wird. Wegen ihrer Eigenschaft, gewisse Metalle aufzulösen, andere aber nicht, hat die Salpetersäure den Namen Scheidewasser erhalten, weil man nämlich mittelst derselben Gold von Silber scheiden oder trennen kann, indem Silber von der Salpetersäure in oben gedachter Weise aufgelöst, d. h. oxydirt wird, Gold aber nicht.

Scheidewasser.

Eine verdünnte, etwa 32 Proc. Wasser enthaltende Salpetersäure ist viel schwieriger zersetzbar. Sie zersetzt sich nicht am Lichte, und auch nicht durch länger fortgesetztes Kochen. Durch Destillation mit ihrem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure kann man ihr das überschüssige Wasser entziehen, und es destillirt reine Salpetersäure über. Auf die meisten oxydablen Substanzen wirkt eine so verdünnte Säure viel weniger energisch ein, doch machen hiervon einige Metalle, z. B. Eisen, eine Ausnahme, welche von der verdünnten Säure angegriffen werden, während die concentrirteste auf sie ohne Wirkung bleibt.

Wirkung auf organische Substanzen.

Organische Stoffe werden ebensowohl von concentrirter, als von verdünnter Säure angegriffen, gewisse organische Farbstoffe, z. B. Indigolösung, entfärbt; auch hier ist es vorzugsweise die kräftig oxydirende Wirkung der Salpetersäure, die ins Spiel kommt. Zuweilen aber werden die organischen Stoffe durch sie nur bis zu einem gewissen Grade zersetzt, indem ein Theil des Wasserstoffs der ersteren in Form von Wasser austritt, während an die Stelle dieses Wasserstoffs ein, durch partielle Zersetzung der Salpetersäure gebildetes, niedrigeres Oxyd des Stickstoffs, das Stickstofftetroxyd, NO_2, in die Verbindung eintritt. Solche also veränderte organische Substanzen heissen nitrirte oder Nitroverbindungen, und werden in der organischen Chemie, wohin sie gehören, näher besprochen. Ein Beispiel derartiger Verbindungen giebt die sogenannte Schiessbaumwolle oder Trinitrocellulose. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen tritt beträchtliche Erhitzung auf, die sich bisweilen bis zur Entzündung steigert. Ein sehr eigenthümliches Verhalten zeigt die Salpetersäure gegen Eisenvitriollösung. Werden salpetersaure Salze oder freie Salpetersäure mit einer concentrirten Schwefelsäure vermischt und hierauf eine concentrirte Eisenvitriollösung so zugefügt, dass zwei Flüssigkeitsschichten entstehen, so tritt an der Berührungsstelle beider Schichten eine farbige Zone auf, welche je nach der Menge der vorhandenen Salpetersäure röthlich, violett bis schwarzbraun erscheint.

Nitroverbindungen.

Rothe, rauchende Salpetersäure.

Unter dem Namen rothe rauchende Salpetersäure, *Acidum nitricum fumans*, versteht man eine dunkelrothe, undurchsichtige, dicke rothe Dämpfe an der Luft ausstossende Flüssigkeit, die keine reine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Salpetersäure und Stickstofftetroxyd darstellt. Sie findet als energisches Oxydationsmittel gleichfalls Anwendung.

Nitrate.

Die Salpetersäure ist eine sehr kräftige Säure und verbindet sich mit Basen zu den salpetersauren Salzen oder Nitraten. Diese sind, wie die Salpetersäure selbst, kräftige Oxydationsmittel und bewirken die Oxydation brennbarer Körper nicht selten unter Feuererscheinung und sogenannter Verpuffung.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Salpetersäure findet sich im freien Zustande in der Natur nicht, wohl aber in der Verbindung mit Kali, Natron, Kalk und Magnesia in Gestalt salpetersaurer Salze ziemlich verbreitet; in Verbindung mit Ammoniak in sehr geringer Menge im Regenwasser und in vielen Brunnenwässern.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Durch directes Zusammenbringen von feuchtem Sauerstoff und Stickstoff unter gewöhnlichen Verhältnissen lässt sich keine Salpetersäure erzeugen. Wohl aber entsteht eine geringe Menge Salpetersäure, wenn man bei Gegenwart von Wasser durch ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff zahlreiche elektrische Funken schlagen lässt; ist neben dem Wasser auch noch eine starke Basis, z. B. Kali, vorhanden, so ist die Ausbeute an Salpetersäure, welche in diesem Falle an Kali gebunden wird, etwas bedeutender. In gleicher Weise entsteht aus atmosphärischer Luft, welche im Wesentlichen ein Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf ist, Salpetersäure; diese Säure bildet sich ausserdem beim Verpuffen von Knallgas mit atmosphärischer Luft und wenn man aus einer engen Röhre ausströmendes Wasserstoffgas in einem mit Sauerstoffgas gefüllten offenen Kolben verbrennen und atmosphärische Luft zutreten lässt (vergl. S. 94). Auf die übrigen zahlreichen indirecten Bildungsweisen der Salpetersäure werden wir an anderen Orten näher eingehen.

Zur Darstellung der Salpetersäure benutzt man gewöhnlich ein salpetersaures Salz, welches unter dem Namen Salpeter bekannt ist: salpetersaures Kali oder Kaliumnitrat. Wird dieses Salz mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so destillirt Salpetersäure über und im Rückstande bleibt ein Salz der Schwefelsäure, welches den Namen saures schwefelsaures Kali führt. Der Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

$$\underbrace{KONO_2}_{\substack{=1\text{ Mol. salpeters.}\\ \text{Kali} = 101\\ \text{Gewthle.}}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}SO_2}_{\substack{=1\text{ Mol.}\\ \text{Schwefelsäure}\\ =98\text{ Gewthle.}}} = \underbrace{HONO_2}_{\substack{1\text{ Mol. Salpeters.}\\ =63\text{ Gewthle.}}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}SO_2.}_{\substack{1\text{ Mol. saures}\\ \text{schwefels. Kali}\\ =136\text{ Gewthle.}}}$$

Wie aus der Gleichung ersichtlich ist, besteht das Wesen des Processes darin, dass das Kalium des Salpeters an die Stelle von ein Atom Wasserstoff der Schwefelsäure tritt und so saures schwefelsaures Kali bildet, während der Wasserstoff die Stelle des Kaliums einnimmt und so Salpetersäure erzeugt. Um diese Umsetzung in der angegebenen Weise zu bewerkstelligen, ist eine Erhöhung der Temperatur nothwendig, welche aber unter 220° C. liegt; steigert man dieselbe über den angegebenen Grad, so kann auch das zweite Atom Wasserstoff der Schwefelsäure durch Kalium ersetzt, beziehentlich eine zweite, der vorhin angegebenen Menge gleiche Portion Salpeter zersetzt werden:

$$KONO_2 + \underbrace{\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}SO_2}_{\text{saures schwefels. Kali.}} = HONO_2 + \underbrace{\left.\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}\right\}SO_2}_{\text{neutrales schwefelsaures Kali.}}.$$

Die hierbei freiwerdende Salpetersäure wird jedoch bei der Temperatur, welche zu dieser Umsetzung erforderlich ist, selbst zersetzt: sie zerfällt in Sauerstoff, welcher entweicht, und in Wasser und Stickstofftetroxyd, welch letzteres sich in der bereits übergegangenen reinen Salpetersäure auflöst und damit die oben erwähnte rothe rauchende Salpetersäure bildet.

Aus dieser Darlegung geht hervor, dass zur Darstellung der chemisch reinen, farblosen Salpetersäure die Gewichtsverhältnisse zwischen Salpeter und Schwefelsäure so gewählt werden müssen, dass auf je 1 Moleculargewicht Salpeter = 101 je 1 Moleculargewicht Schwefelsäure = 98 kommt, ein Verhältniss, welches nahezu erreicht wird, wenn man von beiden Stoffen gleiche Gewichtstheile wählt. Will man jedoch rothe rauchende Salpetersäure darstellen, so nimmt man auf 1 Gewthl. Schwefelsäure 2 Gewthle. Salpeter oder, genauer, 98 Gewthle. der ersteren und 202 Gewthle. des letzteren, absolute Reinheit der beiden Stoffe vorausgesetzt.

Zur fabrikmässigen Darstellung grösserer Mengen Salpetersäure verwendet man jetzt meist salpetersaures Natron oder sogenannten Chilisalpeter, der, mit Schwefelsäure destillirt, gleichfalls Salpetersäure liefert und den Vorzug hat, billiger zu sein als Kalisalpeter. Die Zersetzung wird in gusseisernen Destillationsapparaten vorgenommen. Der Vorgang ist im Wesentlichen derselbe, wie bei der Gewinnung der Salpetersäure aus dem Kalisalpeter. Das Product ist jedoch gewöhnlich ziemlich unrein und nur zu technischen Zwecken verwendbar.

Anwendung. Die Salpetersäure findet in den Künsten und Gewerben, um Stahl- und Kupferplatten zu ätzen, um Seide und Haare gelb zu färben, zum Gelbbrennen des Messings und der Bronze, ferner in der technischen Chemie und Pharmacie, zur Bereitung der Pikrinsäure, des Nitrobenzols in den Theerfarbenfabriken, der Schiessbaumwolle, des Dynamits, des salpetersauren Silbers u. s. w. eine ausgedehnte Anwendung.

Anwendung.

Die käufliche verdünnte und mehrfach verunreinigte führt den Namen Scheidewasser. Die Bezeichnung Salpetersäure, *Acidum nitricum*, ist von dem Material ihrer Darstellung: Salpeter, *Nitrum*, abgeleitet. — Innerliche Anwendung findet die Salpetersäure bei uns selten, in England wird sie zuweilen bei Leberleiden gegeben. Aeusserlich wirkt sie als starkes Aetzmittel.

Salpetersäureanhydrid. Stickstoffpentoxyd.

N_2O_5	$\left.\begin{matrix}\overset{v}{N}O_2\\ \overset{v}{N}O_2\end{matrix}\right\} O$
Empirische Formel.	Rationelle Formel.

Moleculargewicht 108. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 25,9, Sauerstoff 74,1.

Eigenschaften.

Das Salpetersäureanhydrid stellt farblose, glänzende Krystalle dar, deren Grundform ein gerades Prisma mit rhombischer Basis ist. Dieselben schmelzen schon bei einer Temperatur von 29° bis 30° und die so erhaltene Flüssigkeit siedet zwischen 45° bis 50°, wobei bereits eine theilweise Zersetzung stattfindet. Stärker erhitzt, zerfällt es in Sauerstoff und Stickstofftetroxyd. Das Anhydrid verdunstet rascher, als es aus der Luft Wasser anzieht. Längere Zeit in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt, schmelzen die Krystalle und zersetzen sich schliesslich unter Explosion. Wasser vereinigt sich damit unter Erwärmung zu Salpetersäure:

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3.$$

Trockenes Ammoniak zersetzt es sehr rasch. Metalle werden von ihm wenig angegriffen, dagegen werden Schwefel und Phosphor mit grosser Heftigkeit oxydirt. In concentrirtester Salpetersäure löst es sich in bestimmten Verhältnissen; aus dieser Lösung krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung von Salpetersäure mit Salpetersäureanhydrid: $2HNO_3, N_2O_5$, die bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit von 1,642 Volumgew. darstellt, bei — 5° krystallinisch erstarrt und sich bei der Destillation sowie beim Aufbewahren zersetzt.

Bildung und Darstellung.

Wenn man auf vollkommen trockenes salpetersaures Silber: $AgNO_3$, ein Salz, welches an Stelle des Wasserstoffatoms der Salpetersäure ein Atom Silber enthält, vollkommen trockenes Chlorgas einwirken lässt, so bildet sich Chlorsilber, $AgCl$, und Salpetersäureanhydrid, N_2O_5, während ein Atomgewicht Sauerstoffgas, vermengt mit etwas überschüssigem Sauerstoff und Stickstofftetroxyd, die von einer partiellen Zersetzung des Salpetersäureanhydrids selbst herrühren, entweichen. Den Vorgang drückt nachstehende Formelgleichung aus:

$$2AgNO_3 + 2Cl = 2AgCl + N_2O_5 + O.$$

Man erhält übrigens auch auf andere Weise Salpetersäureanhydrid, so namentlich zweckmässiger und bequemer, indem man bei starker Abkühlung Phosphorsäureanhydrid (71 Thle. Phosphorsäureanhydrid und 63 Thle. Salpetersäure) mischt und das teigartige Gemisch aus einer geräumigen Retorte bei gelinder Wärme destillirt. In der stark abgekühlten Vorlage erhält man direct Krystalle des Anhydrids. Auch durch Einwirkung von Nitroylchlorür, NO_2Cl, (s. S. 236) auf salpetersaures Silber kann Salpetersäureanhydrid erhalten werden.

Die rationelle Formel, $\left.\begin{matrix}\overset{v}{N}O_2\\ \overset{v}{N}O_2\end{matrix}\right\}O$, drückt die Vorstellung aus, dass in dem Salpetersäureanhydrid zwei Atome Stickstofftetroxyd enthalten sind, welche in analoger Weise durch Sauerstoff vereinigt werden, wie die zwei Wasserstoffatome im Wasser.

Stickstofftetroxyd. Untersalpetersäure.

Unter obigen Bezeichnungen werden zwei Verbindungen zusammengefasst, welche gleiche procentische Zusammensetzung, aber ungleiches Moleculargewicht haben. Dem Moleculargewicht der einen Verbindung entspricht die Formel N_2O_4, dem der anderen NO_2. Da erstere Verbindung nur im flüssigen, letztere nur im gasigen Zustande bekannt ist, so unterscheiden wir beide Verbindungen dadurch, dass wir dem Genusnamen den Aggregatzustand als Prädicat beifügen.

Eigenschaften.

1. Das flüssige Stickstofftetroxyd bildet bei — 20° farblose, prismatische Krystalle, die bei — 11,5° bis — 12° flüssig werden und dann bis 0° ein farbloses Liquidum darstellen; über 0° wird dasselbe gelb und mit steigender Temperatur immer dunkler und verwandelt sich schliesslich bei + 26° in einen braunrothen Dampf. Schon wenn das liquide Stickstofftetroxyd etwas über 0° sich zu färben anfängt, beginnt der Zerfall des Molecüls N_2O_4 in zwei Molecüle NO_2 der gasigen Verbindung. Wir sagen, die Verbindung habe sich dissociirt und wir verstehen darunter jenes Zerfallen einer Verbindung in mehrere andere, insofern es durch Wärmezufuhr verursacht wird. Bei + 140° ist die Dissociation von N_2O_4 vollständig, d. h. wir haben es bei dieser Temperatur nur noch mit einer Verbindung zu thun, deren moleculare Zusammensetzung durch NO_2 ausgedrückt wird. Deville und Troost haben aus den beobachteten Dampfdichten berechnet, dass der Dampf des Stickstofftetroxyds bei nachverzeichneten Temperaturen in 100 Raumtheilen folgende Zusammensetzung besitzt:

Temperatur	N_2O_4	NO_2
26,7°	80,00	20,00
60,2	49,96	50,04
100,1	20,77	79,23
135	1,04	98,96
140	0,00	100,00.

Vermischt man Stickstofftetroxyd mit wenig kaltem Wasser, so zerfällt es in Salpetrigsäureanhydrid und Salpetersäure:

$$2\,N_2O_4 + H_2O = N_2O_3 + 2\,HNO_3.$$

Vermischt man es dagegen mit einer wässerigen Lösung von Alkalien, so bildet sich Salpetersäure und salpetrige Säure, resp. deren Salze:

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2.$$

Legt man dieses Verhalten bei Deutung der Constitution der Verbindung zu Grunde, so lässt sich dieselbe auffassen als ein gemischtes Anhydrid, welches das Radical der Salpetersäure, NO_2, und der salpetrigen Säure, NO, enthält, die beide durch ein Atom Sauerstoff in derselben Weise vereint werden, wie zwei Atome NO_2 in dem Stickstoffpentoxyd: $\left.\begin{matrix}\overset{v}{N}O_2 \\ \overset{iii}{N}O\end{matrix}\right\}O$. Das Stickstofftetroxyd wäre demnach dem Chlortetroxyd an die Seite zu stellen (siehe S. 137).

Eigenschaften.

2. Das gasige Stickstofftetroxyd: NO_2. Dieser Körper ist nur als rothbrauner Dampf bekannt, der aber, wie obige Tabelle ausweist, bei Temperaturen unter + 140° stets ein Gemisch von N_2O_4 und NO_2 ist. Bei der angegebenen Temperatur besitzt das Gas das seiner Formel entsprechende Volumgewicht 23 (Wasserstoff = 1) oder, auf atmosphärische Luft bezogen, das Volumgewicht 1,59. Der Dampf dieses Tetroxyds hat einen erstickenden Geruch, wirkt ätzend und färbt die Haut gelb wie Salpetersäure; es ist gleichfalls ein sehr energisches Oxydationsmittel. Ueberhaupt zeichnet sich diese Verbindung durch sehr heftige chemische Affinitäten aus und es erscheint nicht unwahrscheinlich, dass wir in ihr das Radical der Salpetersäure in freiem Zustande vor uns haben. Für diese Auffassung spricht besonders der Umstand, dass es sich mit Chlor, Brom und Cyan unmittelbar vereinigt. Bei Behandlung mit warmem Wasser setzt es sich in Salpetersäure und Stickdioxyd um:

$$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO.$$

Diese Reaction, im Vereine mit der Eigenthümlichkeit des Stickstoffdioxyds, durch Aufnahme von ein Atom Sauerstoff wieder in Stickstofftetroxyd verwandelt zu werden, macht es möglich, eine gegebene Menge Untersalpetersäure durch Sauerstoffzufuhr vollständig in Salpetersäure zu verwandeln; ein Verhalten, welches für die Darstellung der englischen Schwefelsäure von grösster Wichtigkeit ist (vergl. S. 183).

Vorkommen.

Vorkommen und Bildung. Stickstofftetroxyd findet sich in der Natur als solches nicht, es bildet sich aber auf mehrfache Weise, so namentlich bei der Zersetzung der Salpetersäure, auch ist es in reichlicher Menge in der rothen rauchenden Salpetersäure enthalten.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält Stickstofftetroxyd, wenn man 2 Vol. Stickstoffdioxyd und 1 Vol. Sauerstoff zusammentreten lässt und das Gemisch in einer stark abgekühlten Röhre verdichtet:

$$\underbrace{2NO}_{\substack{2\,n\ \text{Mol.} \\ =2\ \text{Vol.}}} + \underbrace{O_2}_{\substack{n\ \text{Mol.} \\ =1\ \text{Vol.}}} = N_2O_4.$$

Am bequemsten aber stellt man es durch Erhitzen von trockenem salpetersaurem Blei dar; dieses zerfällt hierbei in Stickstofftetroxyd, Bleioxyd und Sauerstoffgas:

$$Pb(NO_3)_2 = 2NO_2 + PbO + O.$$

Das Tetroxyd wird in einem stark abgekühlten Recipienten verdichtet, und dabei je nach der Temperatur entweder flüssig oder krystallisirt erhalten.

Volumverhältnisse.

Das Stickstofftetroxyd wurde früher, auch jetzt noch, als Untersalpetersäure bezeichnet. Diese Bezeichnung ist wohl auf den Umstand zurückzuführen, dass im Dampf desselben beim Zusammenkommen mit feuchter Luft sich Salpetersäure bildet und somit dieser eine saure Reaction besitzt.

Volumetrische Zusammensetzung des Stickstofftetroxyds. In Dampfgestalt enthält Stickstofftetroxyd auf 1 Vol. Stickstoff 2 Vol. Sauerstoff, welche 2 Volumina Stickstofftetroxyd bilden. Da das Volumgewicht des Stickstoffs = 14 und jenes des Sauerstoffs = 16 ist, so vereinigen sich:

1 Vol. Stickstoff	14 Gewthle.
2 „ Sauerstoff	32 „
2 Vol. Stickstofftetroxyd	46 Gewthle.

Das Gewicht eines Volumens Stickstofftetroxyd wäre demnach $23 = \frac{46}{2}$, womit der Versuch, d. h. das beobachtete Volumgewicht des Tetroxyds, sehr gut übereinstimmt. Da zur Bildung des Stickstofftetroxyds 1 Vol. Stickstoff und 2 Vol. Sauerstoff erforderlich sind, das Volumen der Verbindung aber nur 2 beträgt, so findet hier, wie wir schon in verschiedenen anderen Fällen gefunden haben,[1] eine Condensation um $^1/_3$ statt. Diese Thatsache findet wiederum ihre Erklärung durch die Annahme von Molecülen, die in gleichen Volumen von Gasen bei gleichen physikalischen Verhältnissen in gleicher Anzahl vorhanden sind:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}_{\substack{1\ \text{Vol. O} \\ =n\ \text{Mol.}}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}}_{\substack{1\ \text{Vol. N.} \\ =n\ \text{Mol.}}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}_{\substack{1\ \text{Vol. O} \\ =n\ \text{Mol.}}} = \underbrace{2NO_2}_{\substack{2\ \text{Vol. Stickstofftetroxyd} \\ =2\,n\ \text{Mol.}}}$$

Königswasser.

Königswasser. Unter Königswasser, *Aqua regia*, versteht man eine Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in wechselnden Verhältnissen. Ein sehr gewöhnliches Verhältniss ist 1 Thl. Salpeter-

säure auf 4 Thle. Salzsäure. Das Königswasser besitzt die Eigenschaft, Gold und Platin aufzulösen, welche Metalle der Wirkung der übrigen Säuren widerstehen und hat seinen Namen eben daher erhalten, weil es Gold, den „König" der Metalle, aufzulösen vermag. Diese Mischung verdankt ihre auflösenden Eigenschaften dem Umstande, dass sie beim Erwärmen Chlor *in statu nascendi* entbindet; dieselbe wird dadurch gelb und entwickelt ein gelbes Gas, dessen Geruch gleichzeitig an den des Chlors und jenen des Stickstofftetroxyds erinnert. In der That erweist sich das Gas als eine Mischung von Chlor, Chloruntersalpetersäure, $NOCl_2$, und chlorsalpetriger Säure, $NOCl$. Leitet man dasselbe in eine stark abgekühlte Röhre, so verdichtet es sich darin und bildet eine schon bei — 7° siedende rothbraune Flüssigkeit. Wird ein Metall in Königswasser aufgelöst, so tritt das nascirende Chlor mit dem Metall (Gold, Platin) in Verbindung und das entsprechende Chlorid wird gebildet. Ist das aufzulösende Metall Gold, so lässt sich der Vorgang durch folgende Formelgleichung interpretiren:

$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO + 2H_2O.$$

Nitroylchlorür, NO_2Cl, ist eine schwach gelb gefärbte, bei + 5° siedende und bei — 31° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, die mit Wasser in Salpetersäure und Salzsäure zerfällt und mit salpetersaurem Silber erwärmt, Salpetersäureanhydrid liefert (siehe S. 233). Es bildet sich (neben Sauerstoff), wenn ein langsamer Chlorstrom über auf 95° bis 100° erwärmtes salpetersaures Silber geleitet wird. Auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salpetersaures Silber oder salpetersaures Blei wird es erhalten.

Salpetrige Säure.

HNO_2	$HO\overset{III}{N}O$
Empirische Formel.	Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 47. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 29,79, Sauerstoff 68,08, Wasserstoff 2,13.

Eigenschaften.

Die salpetrige Säure ist im isolirten und reinen Zustande nicht bekannt. Eine wässerige, aber gleichzeitig Salpetersäure enthaltende Lösung wird gewonnen, wenn man Stickstofftetroxyd oder die Dämpfe, die beim Erwärmen von Arsenigsäureanhydrid oder von Stärke mit Salpetersäure entstehen, in kaltes Wasser leitet. Bei gelindem Erwärmen zersetzt sich diese Lösung unter Entwickelung von Stickoxyd; aus einer Lösung von Jodkalium macht sie Jod frei und bläut also Jodkaliumstärkekleister; sie ist deshalb ein sehr empfindliches Reagenz auf Jodmetalle. Ihre Salze entstehen beim vorsichtigen Erhitzen gewisser salpetersaurer Salze, wobei Sauerstoff entweicht. Salpetrigsaures Ammonium findet sich in geringer Menge in der atmosphärischen Luft, im Regenwasser und in vielen Quellwässern.

Salpetrigsäureanhydrid. Stickstofftrioxyd.

N_2O_3
Empirische Formel.

$\left.\begin{matrix}\overset{III}{N}O\\\overset{III}{N}O\end{matrix}\right\}O$
Rationelle Formel.

Moleculargewicht 76. Volumgewicht des Dampfes (Wasserstoff = 1) berechnet: 38; (atmosph. Luft = 1) berechnet 2,63. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 36,84, Sauerstoff 63,16.

Eigenschaften. Auch diese Verbindung ist noch sehr wenig gekannt. Sie ist, wie man sie bis jetzt kennt, bei — 10° eine dunkelblaue, höchst flüchtige Flüssigkeit, welche bei + 2° siedet und dann ein tief rothes Gas von eigenthümlichem, heftigem Geruch darstellt; es erleidet schon bei dieser Temperatur eine Dissociation und zerfällt bei weiterem Erwärmen vollständig zu Stickstoffdi- und Tetroxyd. Bei — 30° erstarrt die Flüssigkeit noch nicht, mit Wasser zersetzt sie sich theilweise in Stickstoffdioxyd und Salpetersäure. Der Vorgang lässt sich durch nachstehende Formelgleichung ausdrücken:

$$3N_2O_3 + H_2O = 2HNO_3 + 4NO.$$

Vorkommen. **Vorkommen, Bildung und Darstellung.** Salpetrigsäureanhydrid findet sich im freien Zustande in der Natur nicht. Es wird auf mehrfache Weise, so beim Vermischen von 4 Vol. Stickstoffdioxydgas mit 1 Vol. Sauerstoffgas, bei der Behandlung von Stickstofftetroxyd mit Wasser und bei der Einwirkung der Salpetersäure auf gewisse organische Substanzen, z. B. Stärkemehl, erzeugt. Auch bei der Verbrennung des Wasserstoffs im Sauerstoffgase (bei Zutritt von Luft), bei der Verbrennung des Wasserstoffs in der atmosphärischen Luft, bei der langsamen Oxydation des Phosphors in atmosphärischer Luft und bei allen Verbrennungen kohlenwasserstoffhaltiger, organischer Stoffe, ja sogar beim blossen Verdampfen des Wassers an atmosphärischer Luft, sollen sich geringe Mengen von salpetrigsauren Salzen bilden.

Darstellung. Die vergleichsweise sicherste Methode zur Darstellung des Salpetersäureanhydrids ist folgende: Man giesst zu 92 Gewthln. auf — 20° abgekühlten Stickstofftetroxyds mittelst einer zur feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre 45 Gewthle. Wasser und erwärmt die beiden sich bildenden grünen Schichten in einem Destillirapparate, dessen Vorlage von einer Kältemischung umgeben ist, bis zu einer Temperatur von + 28°. In der Vorlage verdichtet sich dann Salpetrigsäureanhydrid als eine indigblaue Flüssigkeit.

Volumetrische Zusammensetzung. **Volumetrische Zusammensetzung.** Salpetrigsäureanhydrid in Dampfgestalt enthält nach der Berechnung 2 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. condensirt. Die hier obwaltenden Condensationsverhältnisse werden durch folgende Gleichung interpretirt:

$$\underbrace{2\,N_2}_{\substack{2\text{ Vol. N}\\=3\text{n Mol.}}} + \underbrace{3\,O_2}_{\substack{3\text{ Vol. O}\\=2\text{n Mol.}}} = \underbrace{2\,N_2O_3}_{\substack{2\text{ Vol. Salpetrigs.}\\\text{anhydrid}=2\text{n Mol}}}$$

In der salpetrigen Säure und ihrem Anhydrid fungirt der Stickstoff als ein dreiwerthiges Element.

Stickstoffdioxyd. Stickoxyd.

NO.

Moleculargewicht = 30. Volumgewicht (H = 1): 15; (atmosph. Luft = 1): 1,039. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 46,67, Sauerstoff 53,33.

Eigenschaften.

Das Stickstoffdioxyd oder Stickdioxyd, wie es der Kürze wegen auch genannt wird, ist ein farbloses, in Wasser sehr wenig lösliches Gas, dessen Geruch und Geschmack nicht bekannt ist, weil es in demselben Augenblicke, wo es mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt, sich höher oxydirt und gelbrothe Dämpfe von Stickstofftrioxyd und das Stickstofftetroxyd bildet, die einen erstickenden Geruch, ätzenden Geschmack und saure Reaction besitzen. Es vereinigt sich also schon bei blosser Berührung und bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff, und da die genannten Producte dieser Vereinigung durch eine charakteristische, gelbrothe Farbe ausgezeichnet sind, während das reine Stickdioxyd absolut farblos erscheint, so lässt sich mittelst dieser Eigenschaft des Stickdioxyds die geringste Spur von Sauerstoff in einem Gasgemenge mit Sicherheit erkennen. Bringt man zu einem solchen Gasgemenge Stickdioxyd und es tritt eine gelbrothe Färbung ein, so enthält dasselbe Sauerstoff, bleibt es dagegen farblos, so ist solcher im freien Zustande darin nicht vorhanden. Wässerige Auflösungen von Eisenoxydulsalzen absorbiren das Stickdioxydgas mit grosser Begierde und färben sich dabei schwarzbraun. Man kann daher aus einem Gasgemenge Stickstoffdioxydgas durch Eisenoxydulauflösungen entfernen. Bei der Einwirkung von Stickdioxyd auf Sauerstoff bei Gegenwart von verdünnter Kalilauge bildet sich stets nur salpetrigsaures und kein salpetersaures Kali, woraus hervorgeht, dass sich im Momente der ersten Einwirkung des Sauerstoffs stets nur salpetrige Säure bildet.

Das Stickdioxyd zählte bis vor wenig Jahren gleichfalls zu den sogenannten permanenten Gasen. Cailletet gelang es, dasselbe zu verflüssigen, indem er es auf — 11° abkühlte und hierauf einem Druck von 104 Atmosphären aussetzte. Das Stickdioxyd unterhält die Verbrennung einiger Körper. Angezündete Kohle und Phosphor verbrennen darin mit grossem Glanze, angezündeter Schwefel dagegen erlischt darin. Mit Wasserstoffgas vermischt und mit einem brennenden Körper berührt, brennt es mit einer grünlichen Flamme, indem sich dab

Wasser bildet und Stickstoff frei wird; mit Schwefelkohlenstoff gemengt, brennt es mit einer grossen, bläulich weissen, stark leuchtenden Flamme ohne Explosion ab; dieselbe enthält eine Menge chemisch wirksamer Strahlen, weshalb man, auf diese Eigenschaft gestützt, Lampen construirte, welche gestatten, bei fehlendem Tageslichte zu photographiren oder chemische Zersetzungen, welche sonst nur unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes eintreten, durch künstliche Beleuchtung hervorzurufen. Beim Leiten über gewisse glühende Metalle giebt es seinen Sauerstoff an dieselben ab; es ist überhaupt geeignet, die Verbrennung zu unterhalten, wenn die Temperatur des brennenden Körpers hoch genug ist, den Sauerstoff vom Stickstoff zu trennen. Jedoch ist es nicht respirabel und Thiere ersticken darin. Mehrere thierische Stoffe werden dadurch gelb gefärbt, gegen Pflanzenfarben besitzt es eine neutrale Reaction. Mit erhitztem Platinschwamm und mit Wasserstoff in Berührung, setzt es sich zu Wasser und Ammoniak um.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das Stickdioxyd gegen concentrirte Salpetersäure. Wird es in dieselbe geleitet, so löst es sich in erheblicher Menge darin auf, dabei findet aber eine wechselseitige Zersetzung statt; das Stickoxyd entzieht nämlich der Salpetersäure einen Theil ihres Sauerstoffs und verwandelt sich in salpetrige Säure, während jene selbst dadurch zu dieser reducirt wird. Je nach der Concentration der Salpetersäure zeigen die Lösungen des Stickdioxyds in derselben sehr verschiedene Farben, nämlich braun, gelb, grün und blau.

Mit Chlor und Brom geht das Stickstoffdioxid direct Verbindungen ein; mit nascirendem Wasserstoff vereinigt es sich zu Hydroxylamin.

Vorkommen und Bildung.

Vorkommen und Bildung. Stickdioxyd findet sich in der Natur nicht vor; die gewöhnlichste Art seiner Bildung ist Reduction der höheren Oxyde des Stickstoffs durch oxydable Körper, wie Kohle, Phosphor, Metalle, organische Substanzen u. s. w.

Darstellung.

Darstellung. Die bequemste Art seiner Darstellung ist folgende: Man löst Kupferdrehspäne in mässig concentrirter Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 Volumgewicht und fängt das sich entwickelnde Gas über Wasser auf. Der Process besteht — analog der Entwickelung von Schwefeldioxyd durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer (vergl. S. 176) — aus zwei Phasen: in der ersten wird das Kupfer auf Kosten eines Theiles der Salpetersäure zu Kupferoxyd oxydirt und diese selbst zu Stickdioxyd reducirt; in der zweiten Phase setzt sich das gebildete Kupferoxyd mit einem anderen Theil der Salpetersäure zu Kupfernitrat und Wasser um:

I. $$3\,Cu + 2\,HNO_3 = 3\,CuO + H_2O + 2\,NO$$

II. $$CuO + 2\,HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O.$$

Erwärmt sich das Gemisch von Kupfer und Salpetersäure zu stark, so kann die Reduction theilweise bis zur Bildung von Stickstoffmonoxyd fortschreiten. Statt Kupfer kann auch Quecksilber angewendet werden.

Volumverhältnisse.

Volumetrische Zusammensetzung. Erhitzt man in einem genau gemessenen Volumen von Stickstoffdioxyd Natrium, so entzieht dieses dem Gase sämmtlichen Sauerstoff, indem sich das Metall oxydirt und es bleibt reiner Stickstoff zurück. Bestimmt man nun dessen Volumen, so findet man, dass es genau die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Gases beträgt. In 1 Volumen Stickdioxydgas ist daher $\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoff enthalten.

1 Vol. Stickdioxyd wiegt	15 Gewthle.
$\frac{1}{2}$ „ Sauerstoff wiegt $\frac{16}{2}$ = ...	8 „
$\frac{1}{2}$ Vol. Stickstoff wiegt $\frac{14}{2}$	7 Gewthle.

Es vereinigen sich demnach 1 Vol. Sauerstoff und 1 Vol. Stickstoff ohne Verdichtung zu 2 Vol. Stickdioxyd. Diese Thatsache interpretiren wir durch die Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}}_{\substack{1\text{ Vol. N}\\=\text{n Mol.}}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}_{\substack{1\text{ Vol. O}\\=\text{n Mol.}}} = \underbrace{2\,NO.}_{\substack{2\text{ Vol. NO}\\=2\text{n Mol.}}}$$

Stickstoffmonoxyd. Stickstoffoxydul.

N_2O — Empirische Formel.

$\left.\begin{matrix}\overset{I}{N}\\\overset{I}{N}\end{matrix}\right\}O$ — Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 44. Volumgewicht (H = 1): 22; (atmosph. Luft = 1): 1,527. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 83,77, Sauerstoff 36,23.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Stickstoffmonoxyd ist ein Gas, welches mit dem Sauerstoffgase sehr grosse Aehnlichkeit in einigen Eigenschaften zeigt, durch andere aber sich sehr wesentlich davon unterscheidet. Es ist farblos, besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen süsslichen Geruch und Geschmack, ist schwerer als atmosphärische Luft und kann bei einer Temperatur von 0° und einem Drucke von 30 Atmosphären verdichtet werden. Es stellt dann eine tropfbare Flüssigkeit dar, die bei — 88° siedet und dabei solche Verdunstungskälte entwickelt, dass sie sich bis zu — 105° abkühlt und zu einem festen, krystallinischen Körper erstarrt. Im flüssigen Zustande ist es durch ein ausserordentlich geringes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet.

In Wasser, namentlich in kaltem, ist es ziemlich löslich und ertheilt diesem seinen Geschmack und Geruch. Von warmem Wasser wird es weniger leicht aufgenommen, und wird daher zum Zwecke des Auffangens am besten solches angewendet.

Es unterhält die Verbrennung der Körper und brennbare Körper, wie Kohle, Schwefel, Phosphor, Magnesium, Eisen verbrennen darin, nachdem sie vorher angezündet worden waren, mit einem ähnlichen Glanze wie im Sauerstoffgase; auch entflammt sich darin ein nur noch

glimmender Spahn von selbst wieder. Endlich giebt es auch, mit Wasserstoffgas gemischt, ein explosives Gasgemenge. Demungeachtet aber bietet die Unterscheidung des Stickstoffoxydulgases vom Sauerstoffgase keine Schwierigkeit dar. Abgesehen nämlich von seiner leichteren Verdichtbarkeit, seinem höheren Volumgewichte und seiner viel bedeutenderen Löslichkeit in Wasser, giebt das Stickoxydulgas, mit Stickdioxyd gemengt, keine rothgelben Dämpfe von Stickstofftetroxyd, sondern bleibt farblos, während freies Sauerstoffgas mit Stickdioxyd gemengt, sich sogleich gelbroth färbt.

Das Stickstoffmonoxyd kann eingeathmet werden, dabei wirkt es aber eigenthümlich berauschend und erzeugt einen Zustand von Trunkenheit, der meist von sehr angenehmen Hallucinationen, ausgelassener Fröhlichkeit, Lachlust und rasch wechselndem Ideenfluge begleitet ist. Wegen dieser Wirkungen wurde das Gas auch wohl Lustgas genannt und wird gegenwärtig von Zahnärzten als Anästheticum benutzt. Länger eingeathmet, bringt es Stupor, Gefühllosigkeit, bei Einzelnen auch wohl heftige Gefäss- und Nervenaufregung, bis zu maniacalischen Anfällen sich steigernd, hervor. Durch eine stark glühende Röhre geleitet, zerfällt es in seine Elemente: Stickstoff- und Sauerstoffgas. Lässt man es über bis zur Rothgluth erhitztes Kalihydrat streichen, so liefert es Salpetersäure und Ammoniak. Entzieht man ihm durch erhitzte oxydirbare Körper seinen Sauerstoff, so bleibt Stickstoff zurück, dessen Volum so viel beträgt, wie das Volumen des Stickoxyduls.

Vorkommen. In der Natur findet sich das Stickoxydul nicht vor.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Das Stickmonoxyd bildet sich auf mehrfache Weise durch Reduction der höheren Oxyde des Stickstoffs, so z. B. durch Reduction der salpetrigen Säure (bei Gegenwart von viel Wasser) mittelst überschüssiger schwefliger Säure; ferner durch Reduction des Stickdioxyds mittelst schwefligsaurer Salze; durch Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure, oder besser einem Gemenge von verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure. Auch verdünnte Salpetersäure und schweflige Säure liefern unter Umständen Stickstoffmonoxyd.

Am reinsten und leichtesten erhält man es aber durch Erhitzen des salpetersauren Ammoniums, eines Salzes, welches dabei geradeauf in Stickstoffmonoxyd und Wasser zerfällt. Die Zusammensetzung des salpetersauren Ammoniums wird ausgedrückt durch die Formel:

$$(NH_4)NO_3,$$

worin NH_4 (Ammonium) ein metallähnliches Radical bezeichnet, das, analog den Metallen selbst, den Wasserstoff in Säuren zu ersetzen und dadurch Salze zu bilden vermag; die Zerlegung erfolgt im Sinne nachstehender Formelgleichung:

$$(NH_4)NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

1 Mol. salpetersaures Ammonium liefert demnach geradeauf 2 Mol. Wasser und 1 Mol. Stickstoffoxydul.

Volumverhältnisse.

Volumetrische Zusammensetzung. Bereits weiter oben wurde bemerkt, dass, wenn man Stickoxydulgas durch oxydable Körper, z. B. Kalium zersetzt, das Volumen des rückständigen Stickstoffgases gleich ist dem Volumen des Stickoxydulgases selbst. Es muss sonach bei der Vereinigung der beiden Gase Condensation stattfinden.

Zieht man von dem Gewichte eines Volumens Stickoxydulgases	= 22 Gewthle
das Gewicht eines Volumens Stickstoff ab	= 14 „
so bleiben	8 Gewthle

Diese Zahl repräsentirt aber das Gewicht eines halben Volumens Sauerstoff denn $^{16}/_2 = 8$.

Demnach entstände das Stickmonoxyd durch Vereinigung von 2 Volumen Stickstoff mit 1 Volumen Sauerstoff, wobei Verdichtung zu 2 Volumen statt findet. Dieser Schluss steht durchaus in Uebereinstimmung mit allen anderen Thatsachen, welche man bezüglich der Vereinigung der Gase nach Volumverhältnissen und der dabei stattfindenden Condensationen beobachtet hat. Es darf deshalb als sicher angenommen werden, dass, wenn es gelänge, Stickstoff und Sauerstoff unmittelbar zu Stickmonoxyd zu vereinigen oder dieses direct in Sauerstoff und Stickstoff zu zerlegen, die Verbindung, beziehentlich der Zerfall derselben in den bezeichneten Volumverhältnissen stattfände. Den Vorgang interpretiren wir durch die Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}}_{\substack{1\text{ Vol. N}\\=\text{n Mol.}}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}_{\substack{1\text{ Vol. O}\\=\text{n Mol.}}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}}_{\substack{1\text{ Vol. N}\\=\text{n Mol.}}} = \underbrace{2\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}O}_{\substack{2\text{ Vol. }N_2O\\=2\text{ n Mol.}}}$$

2 Vol. Stickstoffmonoxyd entstehen demnach durch Verdichtung von 2 Vol Stickstoff und 1 Vol. Sauerstoff, zugleich aber durch Vereinigung von 28 Gewthln Stickstoff und 16 Gewthln. Sauerstoff und das Gewicht des so gebildeten Stickoxyduls beträgt 44. Setzt man die Proportionen an:

$$44 : 28 = 100 : x; \text{ so ist } x = 63{,}63$$
$$44 : 16 = 100 : x; \text{ „ „ } x = 36{,}37,$$

welche Zahlen mit den durch die Gewichtsanalyse gefundenen gut übereinstimmen.

Constitution.

Constitution. Die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}\overset{\text{I}}{N}\\\overset{\text{I}}{N}\end{matrix}\right\}O$ drückt aus, dass das Stickmonoxyd eine dem Wasser analog zusammengesetzte Verbindung ist, in welcher die beiden Stickstoffatome als einwerthige Elemente fungiren.

Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff.

Atmosphärische Luft.

Zusammensetzung im Allgemeinen.

Unter Atmosphäre oder atmosphärischer Luft verstehen wir bekanntlich die unseren Planeten umgebende Hülle, die, wie bereits beim Sauerstoff auseinandergesetzt wurde, in so wesentlicher Beziehung zum Athmungs- und zum Lebensprocesse der Thiere und Pflanzen steht. Die

Bestandtheile dieser gasförmigen Hülle sind zwei uns nun bereits bekannte Gase, nämlich Sauerstoff und Stickstoff, ferner Wasserdampf oder Wassergas, welches wir ebenfalls schon der Betrachtung unterzogen haben, und endlich Kohlensäure, ein Gas, von dem erst später die Rede sein kann. Diese Bestandtheile können als die wesentlichen angesehen werden, während ausserdem noch kleine und veränderliche Quantitäten anderer Gase in der Luft enthalten sein können, die von der Erdoberfläche entwickelt werden, deren Menge aber im Vergleich zur Masse der Atmosphäre und ihrer übrigen Bestandtheile so gering ist, dass sie wegen ihrer raschen Diffusion der Beobachtung entgehen. Zu diesen Gasen zählt das Ammoniak, welches einen ziemlich constanten Minimalbestandtheil der atmosphärischen Luft ausmacht.

Von allen diesen Bestandtheilen betragen aber, mit Ausnahme des Stickstoffs und Sauerstoffs, die übrigen zusammengenommen kaum ein Volumprocent.

Unveränderlichkeit derselben.

In Bezug auf die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft hat sich die höchst merkwürdige Thatsache ergeben, dass auf allen Punkten der ganzen Erdoberfläche Sauerstoff und Stickstoff darin nahezu in demselben Verhältnisse enthalten sind, während der Gehalt an Kohlensäure und Wassergas ein ziemlich wechselnder ist. In 100 Raumtheilen atmosphärischer Luft sind überall und unter allen Umständen nahezu 79 Raumtheile Stickstoff und 21 Raumtheile Sauerstoff enthalten, was dem Gewichte nach für 100 Gewthle. atmosphärischer Luft 23,2 Gewthle. Sauerstoff beträgt.

Bestände die Luft nur aus Stickstoff und Sauerstoff, so könnte man sagen: 100 Vol. Luft enthalten genau 79 Vol. Stickstoff und 21 Vol. Sauerstoff; in Wirklichkeit aber erleidet durch den Gehalt an Kohlensäure und Wassergas dieses Verhältniss eine geringe Alteration und es sind im Mittel in 100 Volumtheilen atmosphärischer Luft enthalten:

Stickstoff	78,492
Sauerstoff	20,627
Wassergas	0,840
Kohlensäure	0,041
	100,000

Auf den Gehalt der Luft an Sauerstoff und Stickstoff bleiben im Allgemeinen die Verhältnisse des Klimas, der Erhebung über die Meeresfläche, der geographischen Breite, der Vegetation etc. ohne besonderen Einfluss, und es besitzt die Luft eine gewisse Unveränderlichkeit der Zusammensetzung, welche bei dem Umstande, dass derselben durch die zahllosen Verbrennungs- und Oxydationsprocesse auf unserer Erdoberfläche, sowie durch die Respiration so vieler Millionen von Thieren und Menschen in jedem Augenblicke so grosse Quantitäten entzogen werden, unverständlich bleiben würde, wüsste man nicht, dass der Sauerstoff ver-

mittelst der Pflanzen wieder in die Luft zurückkehrt, wie bereits S.
auseinandergesetzt ist.

Die atmosphärische Luft ein Gasgemenge.

Eine andere hier zu erörternde Frage ist noch die: Warum betrachtet man die atmosphärische Luft als ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff, und nicht als eine chemische Verbindung dieser beiden Gase?

Es giebt viele sehr gewichtige Gründe, welche gegen diese Ansicht und dafür sprechen, dass die Luft keine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff ist. Diese Gründe sind folgende:

1. In der atmosphärischen Luft finden sich die Eigenschaften sowohl des Sauerstoffs wie des Stickstoffs wieder, nur durch ihre gleichzeitige Gegenwart modificirt, während es eine Eigenthümlichkeit chemischer Verbindungen ist, dass sie neue Körper mit neuen Eigenschaften darstellen.

2. Die Erfahrung lehrt, dass bei der chemischen Vereinigung zweier Gase stets Wärme frei wird; wenn man aber Stickstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse mischt, wie sie in der Luft enthalten sind, so bemerkt man keinerlei Wärmeentwickelung, und das Gemenge besitzt gleichwohl genau alle Eigenschaften der atmosphärischen Luft.

3. Es ist ein allgemein gültiges Gesetz, dass sich Gase stets nach einfachen Raumverhältnissen ihrer Bestandtheile chemisch vereinigen. Das der gefundenen Zusammensetzung am meisten sich nähernde einfache Raumverhältniss der Bestandtheile der atmosphärischen Luft wäre aber:

4 Vol. Stickstoff,	oder	80 Vol. Stickstoff,
1 „ Sauerstoff,		20 „ Sauerstoff.
5		100

Diese Zahlen entfernen sich jedoch von den gefundenen viel zu sehr, als dass man die Differenz Beobachtungsfehlern oder der Unvollkommenheit der Methode zuschreiben könnte, wozu man um so weniger berechtigt ist, als die nach den verschiedensten Methoden ausgeführten Luftanalysen stets zu demselben Resultate geführt haben.

4. Ein sehr wichtiger Grund gegen die Annahme, dass die atmosphärische Luft eine chemische Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff sei, liegt in dem Verhalten derselben gegen Wasser. Wasser, mit atmosphärischer Luft geschüttelt, oder überhaupt längere Zeit damit in Berührung, löst eine gewisse Menge davon auf, wie denn auch unser gewöhnliches, auf der Erde tropfbarflüssig vorkommendes Wasser stets lufthaltig ist. Treibt man aber diese Luft aus dem Wasser aus und analysirt sie, so findet man, dass sie nicht die Zusammensetzung besitzt wie die atmosphärische Luft, was doch der Fall sein müsste, wenn die Luft wirklich eine chemische Verbindung wäre, sondern man findet sie sauerstoffreicher (Princip der Sauerstoffdarstellung nach Mallet,

s. S. 36). 100 Raumtheile einer solchen, von Wasser aufgelösten Luft enthalten 34,9 Raumtheile Sauerstoff und 65,1 Raumtheile Stickstoff. Ist aber die atmosphärische Luft ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, so erklärt sich diese Zusammensetzung ganz einfach: es wird nämlich dann das Wasser aus der Luft von demjenigen Gase verhältnissmässig mehr aufnehmen, welches in Wasser löslicher ist und dies ist in der That beim Sauerstoffgase der Fall.

5. Endlich wäre noch auf gewisse neuere Untersuchungen hinzuweisen, so auf die von Jolly, aus welchen hervorgeht, dass der Sauerstoffgehalt der Luft Schwankungen fast bis zu 0,5 Proc. aufweist.

So gewichtig nun diese Gründe sind, so bleibt es doch sehr bemerkenswerth, dass das Volumverhältniss des Stickstoffs zum Sauerstoff dem einfachen: 4 Vol. : 1 Vol. sich ziemlich nähert und somit auch das Gewichtsverhältniss der Formel: N_4O. Nehmen wir nämlich den Sauerstoffgehalt, dem Gewichte nach, in runder Zahl zu 23 und den Stickstoff zu 77 an, so verhält sich:

$$77 : 23 = 56\ (4 . 14) : x . x = 16{,}7, \text{ während } O = 16.$$

Die Eigenschaften der atmosphärischen Luft sind die eines farb- und geruchlosen Gases und zwar eines Gemenges von Sauerstoff und Stickstoff; doch werden die negativen Eigenschaften des Stickstoffs durch die positiven des Sauerstoffs natürlich aufgehoben. Sie ist ein schlechter Wärme- und Elektricitätsleiter; 1000 ccm derselben wiegen bei 0° und 760 mm Luftdruck 1,293 g. Ihr Volumgewicht ist 14,43, wenn H = 1; früher wurde indess die Luft selbst als Einheit für die Bestimmung der Volumgewichte aller übrigen Gase und Dämpfe gesetzt. Nähme man das Gewicht des Sauerstoffs als Einheit des Volumgewichtes an, so wäre das Volumgewicht der Luft = 0,90446. Die atmosphärische Luft ist sonach leichter als Sauerstoff, sie ist ferner 773 mal leichter als Wasser und 10513,5 mal leichter als Quecksilber.

Luftdruck. Die Luft ist, wie alles Materielle, der Schwere unterworfen; die obersten Luftschichten werden von der Erde angezogen und so verhindert, sich in dem Weltraume auszubreiten, die darunter befindlichen Schichten unterliegen derselben Anziehung, zugleich aber äussert sich die Anziehung der darüber befindlichen in Form von Druck. Dieser Vorgang der Anziehung und einer daraus folgenden Druckleistung setzt sich bis zur Meeresfläche herab fort, so dass wir in der untersten oder einer beliebigen anderen Luftschicht nicht bloss die Anziehung vor uns haben, welche diese von der Erde erleidet, sondern die Anziehung aller darüber befindlichen Luftschichten, welche Summe von Anziehungen wir kurz als Luftdruck bezeichnen. Wenn nun auch das Gewicht einer Volumeinheit Luft sehr gering ist, so ist doch der Druck, den die Atmosphäre an ihrer untersten Grenze ausübt, in Folge der Höhe der gesammten Luftsäule ein sehr beträchtlicher; man hat berechnet, dass die Gesammthöhe derselben ungefähr 74 bis 89 km beträgt. Ein Maass für

den Luftdruck erhalten wir, wenn man denselben auf die Oberfläche einer Flüssigkeit wirken lässt, welche an einer beliebigen anderen Stelle davon frei ist. An dieser Stelle wird die Flüssigkeit so weit emporsteigen, bis das Gesammtgewicht der Flüssigkeitssäule einen Druck ausübt, der dem Luftdrucke gleich und entgegengesetzt ist. Eine Vorrichtung dieser Art ist das Barometer; Herstellung und Formen desselben, sowie die Cautelen, welche man beim Ablesen seines Standes beobachten muss, gehören in das Gebiet der Physik.

Aus unserer Darstellung geht hervor, dass der Luftdruck mit der Erhebung über die Boden- oder Meeresfläche fortwährend abnehmen muss; zu Potosi, in einer Höhe von 4296 m, beträgt der Luftdruck nur noch das 0,62 fache von demjenigen, welcher am Ufer des Meeres stattfindet. Auch an der Meeresfläche ist indessen der Druck der Luft gewissen Schwankungen unterworfen, welche in ihrem wechselnden Feuchtigkeitsgehalte, in Luftströmungen, in der sphäroidischen Gestalt der Erde und anderen noch nicht näher gekannten Ursachen begründet sind.

Unter Barometerstand verstehen wir die Höhe der Quecksilbersäule im Barometer, welche je nach der Erhebung von der Meeresfläche und der Verschiedenheit des Luftdrucks überhaupt selbstverständlich eine verschiedene und dem Luftdrucke stets proportionale ist. Unter Normalbarometerstand verstehen wir den mittleren Barometerstand an der Meeresfläche (Atlantischen Ocean); er wird ausgedrückt durch eine Quecksilbersäule von 760 mm Höhe.

Luft und Wärme.

Wie alle Körper, so wird auch die atmosphärische Luft durch die Wärme ausgedehnt. Wie alle wahren Gase ohne Unterschied ihrer Natur sich zwischen gleichen Temperaturgrenzen gleichmässig ausdehnen, so auch die atmosphärische Luft, ihr Ausdehnungscoefficient beträgt daher wie der aller übrigen Gase 0,003665, d. h. die Luft dehnt sich durch Wärme für jeden Temperaturgrad des hunderttheiligen Thermometers um 0,003665 ihres Volumens aus. 100 Volumtheile atmosphärischer Luft von 0° auf 100° C. erwärmt, werden zu 136,65 Volumtheilen ausgedehnt. Dieses Gesetz erleidet eine Einschränkung, indem man gefunden hat, dass der angeführte Coefficient bei stärkerem Drucke etwas steigt, doch ist diese Zunahme von keinem wesentlichen Einflusse auf die Gültigkeit des Gesetzes bei den gewöhnlich vorkommenden Schwankungen des Atmosphärendruckes.

Durch Abkühlung zieht sich die Luft, wie alle Körper, auf ein geringeres Volumen zusammen, indem sie dabei ebenfalls obigem Coefficienten folgt. Das Volumen der Gase und sonach auch der atmosphärischen Luft ist aber ferner abhängig von dem Drucke, welcher darauf lastet. Je stärker sie zusammengedrückt werden, desto mehr vermindert sich ihr Volumen. Die atmosphärische Luft folgt daher dem sogenannten Boyle-Mariotte'schen Gesetze, welches lautet: Die

Volumina der Gase verhalten sich umgekehrt proportional dem Drucke, unter dem sie sich befinden.

Mariotte's Gesetz.

Das Volumen der atmosphärischen Luft ist sonach, wie das aller übrigen Gase, abhängig von der Temperatur und vom Drucke, der auf sie wirkt.

Diese beiden Gesetze haben eine ebenso hervorragend praktische als theoretische Bedeutung. Hier haben wir es nur mit der ersteren zu thun, während die letztere bei der Entwickelung der Moleculartheorie hervortreten wird. Es kommt nämlich in der Experimentalchemie nicht selten vor, dass Gase, die sich über Sperrflüssigkeiten in Röhren oder Glocken von Glas eingeschlossen finden, gemessen werden sollen. Da man aber das Volumen eines Gases bei verschiedener Temperatur und bei verschiedenem Luftdrucke ein verschiedenes ist, so ist klar, dass die Volumbestimmung eines Gases nur dann Werth hat, wenn man die Temperatur und den Barometerstand kennt, unter welchen sie gemacht wurde. Um auf einander beziehbare Resultate zu erhalten, ist man übereingekommen, die bei einer bestimmten Temperatur und bei einem bestimmten Barometerstande gemessenen Gasvolumina stets auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, d. h. auf eine Temperatur von 0° und einen Barometerstand von 760 mm zu reduciren (vergl. S. 82 und 83).

Bei Volumbestimmungen von Gasen ist ferner darauf zu sehen, ob sie trocken oder mit Wasserdampf gemengt sind. Ist letzteres der Fall, so muss die Tension des Wasserdampfes in Betracht gezogen, und die dadurch bedingte Spannkraft, in Millimetern ausgedrückt, von dem Barometerstande abgezogen werden.

So wie alle anderen Gase besitzt auch die atmosphärische Luft die Eigenschaft, sich vermöge ihrer Expansivkraft in allen übrigen gasförmigen Körpern mehr oder minder rasch zu vertheilen oder zu diffundiren. Wenn man zwei Gefässe, von denen das eine Kohlensäuregas und das andere atmosphärische Luft enthält, mit einander durch eine Röhre verbindet, so findet man nach einiger Zeit die Kohlensäure und die Luft in beiden Gefässen gleichmässig verbreitet. Diese Erscheinung nennt man Diffusion der Gase.

Diffusion.

Die Diffusion der Gase und der atmosphärischen Luft erfolgt aber auch durch starre Körper, wenn dieselben porös sind: durch Gyps, Bausteine, Kork, thierische Blase und Kautschuk, ferner durch irdene, unglasirte Gefässe, durch gewisse Metalle, endlich selbst durch dünne Schichten von Flüssigkeiten.

Diese Thatsache ist von grosser praktischer Wichtigkeit für die Salubrität unserer Wohnungen. Bisher hat der Mensch, einem instinctiven Gefühle folgend, zur Erbauung von Wohnungen immer Materialien gewählt, durch welche die Diffusion der Gase von statten gehen kann. Eine nothwendige Bedingung für die Möglichkeit des Verweilens in Wohnungsräumen ist aber die Möglichkeit des Luftwechsels. Wenn

Hygienische Bedeutung der Diffusion.

Menschen und Thiere in von der äusseren Luft vollkommen abgeschlossenen Räumen verweilten, so würde die Luft sehr bald verderben, sie würde verarmen an Sauerstoff und sich beladen mit Kohlensäure. Da nun die Kohlensäure ein positiv schädliches Gas ist, so würden bei den Personen, die solche Luft athmen müssten, sich Vergiftungssymptome kundgeben, lange bevor jener Punkt eingetreten wäre, wo der Sauerstoff der Luft so vermindert erschiene, dass er zum Athmen nicht mehr hinreichte. In unseren Wohnungen wird nun der Luftwechsel nicht allein, wie man vielfach irrthümlich glaubt, nur durch die Ritzen und Spalten unserer Fenster und Thüren, durch das Oeffnen derselben vermittelt, sondern in viel höherem Grade durch die Myriaden Poren unserer Mauerwände; je leichter die Diffusion durch diese von statten geht, desto vollständiger wird der Luftwechsel sein; unsere Backsteine und Sandsteine sind deshalb wegen ihrer porösen Beschaffenheit dem Marmor und Granit bei weitem vorzuziehen; andererseits würden Häuser von Eisen oder Glas, durch welche eine Diffusion schwierig oder nicht stattfindet, am Ende ebenso unbehaglich sein, wie sogenannte Makintoshkleider, und zwar aus demselben Grunde. Es ist ferner anzunehmen, dass die Schädlichkeit feuchter Wohnungen nicht so sehr von der Einwirkung der Feuchtigkeit auf den Organismus, als vielmehr davon herrührt, dass die Feuchtigkeit die Poren der Bausteine wie des Mörtels in Form kleiner Wassersperren verschliesst und letztere dadurch für die Diffusion der Luft untauglich macht.

Respiration der im Wasser lebenden Thiere.

In Wasser ist die atmosphärische Luft etwas löslich, doch wurde bereits weiter oben auseinandergesetzt, dass die vom Wasser gelöste Luft nicht mehr die Zusammensetzung der atmosphärischen besitzt, sondern sauerstoffreicher ist. Diese Thatsache ist für das Leben der Fische, überhaupt aller Wasserthiere, sehr wichtig; denn auf Kosten dieser sauerstoffreicheren Luft vollzieht sich die Respiration derselben. Durch Erhitzen des Wassers wird die Luft aus demselben getrieben, ebenso auch durch Verminderung des auf ihm lastenden Druckes, unter der Luftpumpe u. s. w. Der Gehalt unseres Brunnen-, Seewassers etc. an Luft ist daher auch vom Luftdrucke abhängig, und es erklärt sich hieraus, warum in Alpenseen keine Fische leben können; da bei einer Erhebung von 1600 bis 1900 m über die Meeresfläche, in Folge des verminderten Luftdruckes, das Wasser dieser Seen nicht mehr Luft genug aufgelöst enthält, um die Respiration der Fische unterhalten zu können. Ueber die Rolle des Sauerstoffs bei der Verbrennung der Körper und der Respiration der Thiere und Menschen wurde bereits beim Sauerstoff (s. S. 40) gesprochen.

Eudiometrie.

Die Methoden, deren man sich bedient, um die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft zu ermitteln, heissen **eudiometrische**. Sie beruhen alle darauf, dass man einem vorher genau gemessenen Volumen Luft mittelst eines leicht oxydirbaren Körpers, wie Wasserstoff, Phosphor, Kaliumsulfid- und Pyrogallussäurelösung etc., den Sauerstoff

entzieht, und das Volumen des verschwundenen Sauerstoffgases durch Messung des rückständigen Stickstoffgases ermittelt. Geschieht die Sauerstoffentziehung durch Wasserstoff, so muss die chemische Vereinigung des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs durch den elektrischen Funken bewirkt werden. Man bestimmt, unter Berücksichtigung des Druckes und der Temperatur, das in einer Messröhre (Eudiometer) über Quecksilber abgesperrte zu analysirende Luftvolum genau, lässt etwa die Hälfte dieses Volumens an Wasserstoffgas hinzutreten, misst das Volumen des Gasgemenges wiederum und veranlasst die Verpuffung, indem man einen elektrischen Funken durch dasselbe schlagen lässt. Sofort steigt das Quecksilber im Eudiometer, da nun ein Theil des Gases, nämlich der darin vorhandene Sauerstoff und eine gewisse Menge Wasserstoff, verschwunden ist. Nachdem sich das Eudiometer abgekühlt hat, misst man das rückständige Gasvolumen. Da sich zu Wasser 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff vereinigen, so ist immer ein Drittel des verschwundenen Gases Sauerstoff gewesen, und damit ist der Sauerstoff bestimmt. Ein Beispiel wird die Methode klar machen.

Es hätte betragen:

die Luft im Eudiometer	15 ccm
das Volumen nach Zutritt von Wasserstoff	23,2 „
das Volumen nach der Verpuffung . . .	13,8 „
daher die Volumverminderung	9,4 „

Davon nun ist $^1/_3 = \frac{9,4}{3}$, d. h. 3,13 ccm Sauerstoff. 15 ccm Luft enthalten demnach 3,13 ccm Sauerstoff; mithin 100 ccm Luft 20,9 ccm Sauerstoff ($15 : 3,13 = 100 : x$; $x = 20,86 = 20,9$).

Die Menge des Wassers und der Kohlensäure wird in einem zweiten Versuche bestimmt. Gewöhnlich verfährt man so, dass man gemessene Luftvolumina durch vorher genau gewogene Röhren leitet, welche Substanzen enthalten, die den Wasserdampf und die Kohlensäure vollständig absorbiren. Zur Bestimmung des Wassers dient mit concentrirter Schwefelsäure befeuchteter Bimsstein, zur Bestimmung der Kohlensäure Kalihydrat. Beide Substanzen befinden sich in U-förmigen Röhren, welche unter einander verbunden sind. Ihre Gewichtszunahme entspricht dem Wasser- und Kohlensäuregehalte für das durchgeleitete Luftvolumen.

Chemische Technik und Experimente.

Bildung von Salpetersäure.

Dass sich Stickstoff und Sauerstoff durch den elektrischen Funken bei Gegenwart von Wasser und einer starken Basis zu Salpetersäure verbinden können, lässt sich durch nachstehenden Versuch zeigen:

Eine knieförmig gekrümmte, mit Quecksilber gefüllte Glasröhre (Fig. 112, a. f. S.) stellt man mit ihren beiden offenen Enden in zwei mit Quecksilber gefüllte Gläser und lässt in den oberen Theil der Röhre eine gewisse Menge von Luft

und etwas Kalilauge treten. Man verbindet hierauf das Quecksilber des einen Glases mit dem Conductor einer Elektrisirmaschine und das des anderen Glases durch eine Metallkette mit dem Fussboden. Durch anhaltendes Drehen der Scheibe der Elektrisirmaschine lässt man eine Reihe elektrischer Funken durch die in der Glasröhre enthaltene Luft schlagen, worauf die Vereinigung einer gewissen Menge der beiden Gase erfolgt. Die Kalilösung enthält dann eine gewisse Menge salpetersaures Kali, worin sich die Salpetersäure durch die geeigneten Reagentien, namentlich durch Indigolösung und Schwefelsäure, nachweisen lässt.

Fig. 112.



Die Bildung von Salpetersäure bei der Verbrennung des Wasserstoffgases im Sauerstoffgase unter Mitwirkung der Luft lässt sich in folgender Weise anschaulich machen. Man füllt einen etwa 2 Liter fassenden Glaskolben mit reinem Sauerstoffgase, und senkt in denselben eine mit ihrem unteren Ende nach aufwärts gebogene und in eine feine Spitze mündende Gasleitungsröhre, aus welcher Wasserstoffgas ausströmt, das man angezündet hat. Sobald sich das im Kolben befindliche Sauerstoff- und Wassergas mit von aussen eindringender atmosphärischer Luft, welche den nöthigen Stickstoff liefert, mischt, färbt sich der Inhalt des Kolbens von gebildeter salpetriger Säure gelblich und das gebildete Wasser röthet Lackmuspapier, entfärbt Indigolösung und giebt überhaupt die charakteristischen Reactionen der Salpetersäure.

Darstellung der Salpetersäure.

Zur Darstellung der Salpetersäure bringt man gleiche Gewichtstheile gepulverten und getrockneten Salpeters und concentrirter Schwefelsäure derart in eine gläserne Retorte, die zweckmässig mit durch einen Glasstöpsel verschliessbarem Tubulus versehen ist, dass man zuerst den Salpeter in die Retorte giebt, und hierauf durch eine in den Tubulus gesetzte Trichterröhre die Schwefelsäure eingiesst. Die Retorte wird nun in eine Sandcapelle oder auf die Ringe eines sogenannten Windofens gelegt und nach angelegter geräumiger Vorlage, in welche der Hals der Retorte am besten bis in die Mitte reicht, bei anfangs gelindem, dann verstärktem Feuer destillirt, so lange noch wenig gefärbte Säure übergeht; die Vorlage wird abgekühlt. Bei Vorlesungsversuchen erhitzt man mittelst der Glasflamme und setzt die Retorte auf ein Drahtnetz oder, zu grösserer Vorsicht, in eine etwas Sand enthaltende eiserne Schale, wie aus Fig. 113 zu ersehen ist; dieselbe zeigt auch eine nach **Heumann** zweckmässig abgeänderte Kühlvorrichtung. Steigert man gegen das Ende der Operation die Temperatur bis zum Schmelzen des Rückstandes, so zersprengt die geschmolzene Salzmasse beim Erstarren die Retorte fast regelmässig. Um in diesem Falle die Retorte zu retten, muss man in dieselbe vor dem völligen Erkalten heisses Wasser in kleinen Portionen giessen und so das Salz theilweise lösen.

Um die so gewonnene, von Stickstofftetroxyd gelb gefärbte Salpetersäure von dieser und überhaupt von den niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs zu befreien, leitet man durch die noch warme Säure einen Strom trockener Kohlensäure, welche die niederen Oxyde austreibt und die Säure so farblos macht.

Experimente mit Salpetersäure.

Mit Salpetersäure lassen sich zur Erläuterung ihrer Eigenschaften folgende Versuche anstellen:

1. Constatirung der sauren Eigenschaften. 2. Die gelbe Färbung, welche Wolle, Seide und die thierische Haut durch Salpetersäure erleiden. 3. Einwirkung

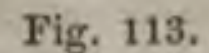


Fig. 113.



Fig. 114.



der Hitze. Dass sich die Salpetersäure bei schwacher Rothglühhitze in Stickstofftetroxyd und Sauerstoff zerlegt, lässt sich durch nachstehendes von A. W. Hof-

mann angegebenes Experiment sehr elegant veranschaulichen. **Fig. 114** (a. v. S.) zeigt den für die Ausführung desselben geeigneten Apparat.

In den Hals des mit grob gepulvertem Bimsstein zum Theil gefüllten kleinen, mit einer seitlichen Abzugsröhre versehenen Platinkolbens *a* ist mittelst Gyps die gläserne, nicht ganz auf den Boden reichende Tropfröhre *b* eingekittet, deren Kugel durch einen Hahn abgeschlossen werden kann. An die Abzugsröhre ist ebenfalls durch Gypskitt die Röhre *c* luftdicht gefügt, deren U-förmiger Theil an seinem unteren Buge mit einem kleinen Kölbchen *d* verbunden, im Uebrigen aber von kaltem Wasser umgeben ist. An das andere Ende der Röhre *c* ist eine Gasleitungsröhre eingepasst, welche unter die Brücke der pneumatischen Wanne führt, auf welcher ein mit Wasser gefüllter Glascylinder steht.

Man erhitzt nun den Platinkolben mittelst eines kräftigen Gasbrenners, bis derselbe hellroth glüht, und lässt hierauf starke chlorfreie Salpetersäure tropfenweise aus der Tropfröhre durch Oeffnen des Hahns in den Kolben fliessen. Alsbald entwickeln sich rothgelbe Dämpfe von Stickstofftetroxyd, welche in der erkalteten U-Röhre verdichtet, sich in dem Kölbchen als braunes Liquidum ansammeln, während in dem Glascylinder Sauerstoffgas in Blasen aufsteigt und nach der Füllung desselben an seinen charakteristischen Eigenschaften zu erkennen ist. Kork und Kautschukstopfen sind bei diesem Apparate ausgeschlossen, da sie durch Salpetersäure und Stickstofftetroxyd rasch zerstört werden.

4. Einwirkung des Lichtes. 5. Glühende Kohle verbrennt in rauchender Salpetersäure. 6. Einwirkung auf Phosphor, Schwefel, auf Kupfer, auf eine Legirung von Gold und Silber. 7. Auf organische Stoffe: Entzündung des Terpentinöls durch Salpetersäure. Zur Anstellung dieses Versuches ist es am zweckmässigsten, ein Gemisch von höchst concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, sowie rectificirtes, reines Terpentinöl anzuwenden, welches zur Winterzeit vorher erwärmt wird. Um sich vor Verletzung zu schützen, stellt man das Porcellanschälchen, in welchem sich das Säuregemisch befindet, in ein grosses Becherglas und giesst vermittelst eines langstieligen Löffels das Terpentinöl tropfenweise hinein. Jeder Tropfen wird unter Feuererscheinung oxydirt. 8. Entfärbung der Indigolösung. 9. Eigenthümliche Färbung der Eisenvitriollösung durch Salpetersäure.

Die rothe, rauchende Salpetersäure erhält man durch Destillation von 101,2 Thln. Salpeter und 49 Thln. concentrirter Schwefelsäure.

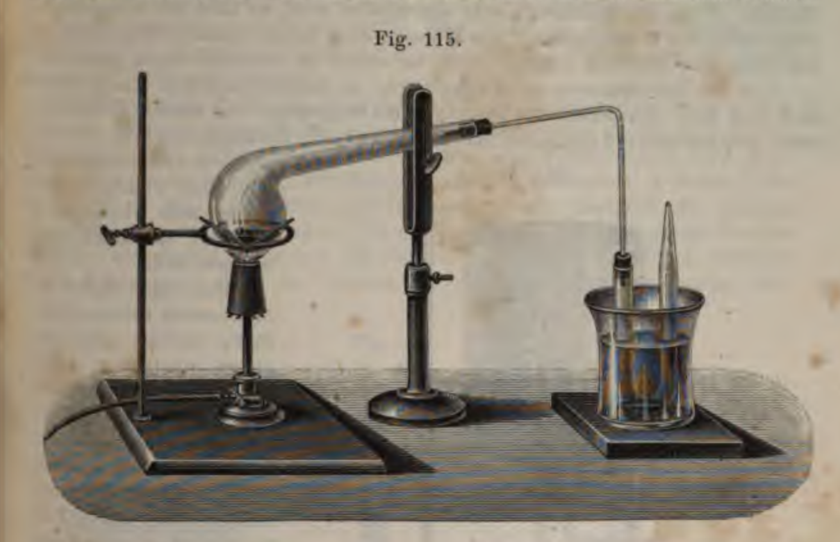
Darstellung von Stickstofftetroxyd.

Um Stickstofftetroxyd in grösserer Menge, wie durch Versuch Fig. 114, darzustellen, füllt man eine schwer schmelzbare Glasretorte zu $^1/_3$ mit wohl ausgetrocknetem und gepulvertem salpetersaurem Blei und verbindet dieselbe, wie aus Fig. 115 ersichtlich ist, mit einer U-förmig gekrümmten, zu einer feinen offenen Spitze ausgezogenen Röhre, die in ein Cylinderglas zu stehen kommt, in welchem sich eine Kältemischung befindet (Kochsalz oder Chlorcalcium und Schnee oder Glaubersalz mit verdünnter Schwefelsäure). Man erhitzt hierauf das Salz in der Retorte bis zur beginnenden Rothgluth, wobei es in Bleioxyd, Sauerstoff und Stickstofftetroxyd zerfällt, welches letztere sich in der U-förmigen Röhre zu einer anfangs grünlichen Flüssigkeit verdichtet. Wechselt man die Vorlage, so sind die folgenden Partien farblos und hierauf bildet sich eine reichliche Menge krystallisirten Oxydes. Dieses Verhalten erklärt sich daraus, dass die ersten Partien gewöhnlich noch etwas Wasser aus dem Salze enthalten.

Statt der Retorte kann man auch eine sogenannte Verbrennungsröhre (für Elementaranalysen) anwenden und dieselbe im Verbrennungsofen erhitzen; in

diesem Falle aber darf man die Röhre höchstens bis zur Hälfte mit dem Salze füllen, es muss oberhalb des Salzes durch Aufklopfen der Röhre ein Canal hergestellt werden, und es ist dahin zu sehen, dass das Salz bald zum Schmel-

Fig. 115.



zen kommt und der vordere Theil der Röhre gehörig heiss bleibt, weil das sich aufblähende Salz sich sonst pfropfenartig vorschiebt und die Röhre verstopft. Wenn man bei diesem Experimente das eine Ende der U-Röhre mit einer Gasleitungsröhre verbindet, welche unter das Wasser einer pneumatischen Wanne taucht, so lässt sich auch hier das gleichzeitig entwickelte Sauerstoffgas auffangen.

Fig. 116.



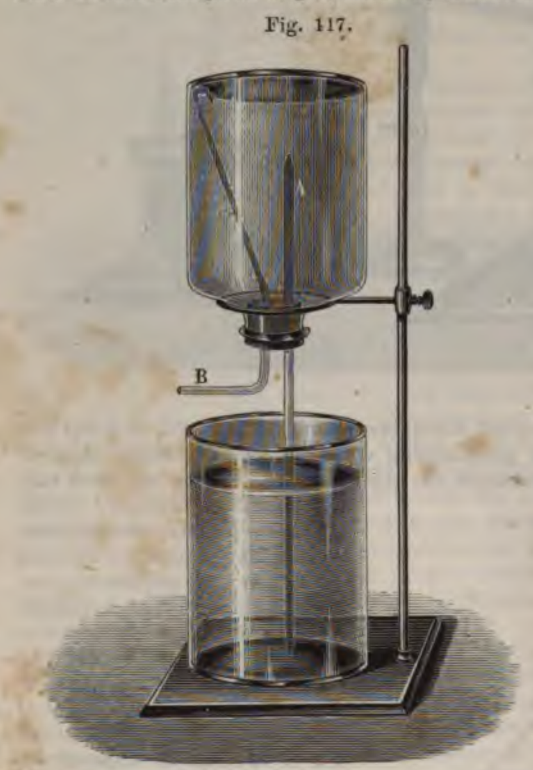
Die Bildung des salpetrigsauren Ammoniums bei der Verbrennung des Wasserstoffs in atmosphärischer Luft erläutert man zweckmässig mittelst des auf S. 73, Fig. 36 abgebildeten Apparates. Man lässt das Wasserstoffgas zwei bis drei Stunden lang brennen und prüft dann das in der Röhre *c* angesammelte Wasser. Es ist vollkommen neutral; schüttelt man es aber mit einer, durch Schwefelsäure angesäuerten Jodkaliumlösung, und hierauf mit Schwefelkohlenstoff, so nimmt letzterer von aufgelöstem freiem Jod eine blassrothe Färbung an. Ebenso wird dadurch eine sehr verdünnte, schwach angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kali entfärbt. (Empfindlichste Reactionen auf salpetrige Säure.)

Experimente mit Stickstoffdioxyd.

Das Stickstoffdioxyd erhält man am einfachsten durch Uebergiessen von Kupferdrehspähnen mit Salpetersäure von 1,2 Volumgewicht in dem Fig. 116 (a. v. S.) abgebildeten Apparate und Auffangen des sich entwickelnden Gases über Wasser. Wenn die Salzlösung sehr concentrirt wird, so lässt die Gasentwickelung nach; durch Nachgiessen von Wasser, oder indem man die Salzlösung abund neue Salpetersäure zugiesst, wird sie wieder in lebhaften Gang gebracht.

Um die Ueberführung des Stickdioxyds in Stickstofftetroxyd durch Sauerstoff und dann den Zerfall des Tetroxyds bei Gegenwart von Wasser in Salpetersäure und Stickdioxyd zu zeigen, hat Bruylants ein Arrangement (Fig. 117) angegeben, vermittelst dessen man diese wichtigen Thatsachen sehr elegant nach einander zur Anschauung bringen kann.

Fig. 117.



Das obere Gefäss ist mit reinem Stickoxyd gefüllt, enthält aber zugleich noch ein wenig Wasser; durch die in eine Spitze ausgezogene Röhre *A* steht es mit dem unteren Gefäss, dessen Wasser durch Lackmus blau gefärbt ist, in Verbindung. Leitet man durch *B* Sauerstoff ein, so bilden sich sofort braunrothe Dämpfe, die in Berührung mit Wasser in Salpetersäure, die sich auflöst und in Stickdioxyd, welches farblos ist, zerfallen. Hierdurch entsteht ein luftverdünnter Raum, in welchen das gefärbte Wasser sprudelnd eindringt und dabei seine blaue Farbe in eine rothe umändert. Sind die rothbraunen Dämpfe in der oberen Flasche völlig verschwunden, so lässt man wiederum Sauerstoff eintreten, worauf sich derselbe Vorgang wiederholt. Ist das Stickoxyd rein und enthält es namentlich kein Stickoxydul, so gelingt es bei entsprechender Regulirung des Sauerstoffzutrittes, das obere Gefäss ganz mit Wasser zu füllen.

Die weiteren Eigenschaften des Stickdioxydgases können durch folgende Experimente erläutert werden. 1. Verbrennung einer stark glühenden Kohle und des Phosphors. 2. Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs. Man bringt in einen mit Stickdioxyd gefüllten hohen Cylinder einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, verschliesst den Cylinder sogleich wieder mit einer Glasplatte, schüttelt zur Beförderung der Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs tüchtig durch einander, zieht dann die Glasplatte weg und nähert einen brennenden Spahn. Auch mittelst einer mit Stickdioxyd gefüllten Flasche gelingt das Experiment ganz

gut. 3. Das Stickdioxyd besitzt keine sauren Eigenschaften. Man fängt Stickdioxyd in einem Cylinder über Quecksilber auf und lässt dann Lackmustinctur zu dem Gase treten. Ihre Farbe wird nicht verändert. Leitet man aber hierauf einige Blasen Sauerstoff ein, so wird sie sogleich geröthet. 4. Verhalten des Stickoxyds gegen Eisenvitriollösung. Man giesst in eine mit Stickdioxyd gefüllte Flasche etwas Eisenvitriollösung und schüttelt tüchtig um; die Eisenvitriollösung färbt sich schwarz.

Darstellung von Stickstoffmonoxyd. Die Darstellung des Stickstoffoxyduls wird in dem Apparate Fig. 118 vorgenommen. Das zu verwendende salpetersaure Ammonium muss, weil es sehr hygroskopisch ist, vorher geschmolzen werden; das geschmolzene Salz giesst man auf eine Steinplatte und zerschlägt es nach dem Erkalten in Stücke. Bei der Zersetzung muss die Hitze mässig gehalten und dadurch die Bildung weisser Dämpfe vermieden werden. Es empfiehlt sich, nicht zu grosse Mengen des Salzes auf einmal in Arbeit zu nehmen. Das Gas wird über warmem Wasser aufgefangen, da es von kaltem in erheblicher Menge aufgelöst wird.

Fig. 118.



Nach beendigter Operation ziehe man die Gasleitungsröhre sofort aus dem Wasser, um das Zurücksteigen desselben zu verhüten.

Eigenschaften desselben. Zur Erläuterung der Eigenschaften des Stickoxyduls können folgende Experimente dienen: 1. Verbrennen eines Spahns, eines Kerzchens, einer Kohle etc. genau so wie beim Sauerstoffgase. 2. Brennender Schwefel erlischt darin, wenn er nicht stark erhitzt wird. 3. Vermischen von Stickoxydulgas mit Wasserstoffgas und Anzünden des explosiven Gasgemenges wie beim Knallgase. 4. Unterscheidung des Stickoxyduls vom Sauerstoff: Stickoxydulgas und Stickoxydgas gemischt, geben keine braunrothen Dämpfe. 5. Um das Gas behufs Erprobung seiner Wirkung einzuathmen, sammelt man es in einem Kautschukbeutel von der Grösse einer Rindsblase, der mit einem zollweiten hölzernen Mundstück versehen ist und athmet es mit zugehaltener Nase ein paar Minuten hindurch, bis die Wirkung eintritt, ein.

Diffusion der Gase. Die Diffusion der Gase durch poröse Scheidewände lässt sich sehr anschaulich durch nachstehenden Versuch, Fig. 119 (a. f. S.) erläutern.

a ist eine 90 bis 95 cm lange Glasröhre von 1 cm im Lichten, an eines Ende eine Thonzelle *b*, wie sie zu galvanischen Elementen gebraucht v mittels Gyps luftdicht angekittet ist. Das untere offene Ende der Röhre in eine Schale *c* mit roth- oder blaugefärbtem Wasser. Füllt man nu Glasglocke *d* mit Leuchtgas oder mit Wasserstoffgas und senkt dieselbe, es die Abbildung versinnlicht, über die Thonzelle, so beobachtet man, der Wasserstoff oder das Leuchtgas durch die Thonzelle sehr rasch diff sofort lebhafte Gasent lung aus der unter da ser tauchenden, u Mündung der Gla Nach einigen Secunde tritt Gleichgewichtsz ein und die Gasentwic hört auf. Entfernt m rasch die Glocke, so die Flüssigkeit sofort Röhre, unter Umstän nahe an die Thonzelle, nunmehr das in der zelle befindliche Ge von Leuchtgas oder W stoff und Luft in die Atmosphäre diffundirt

Fig. 119.



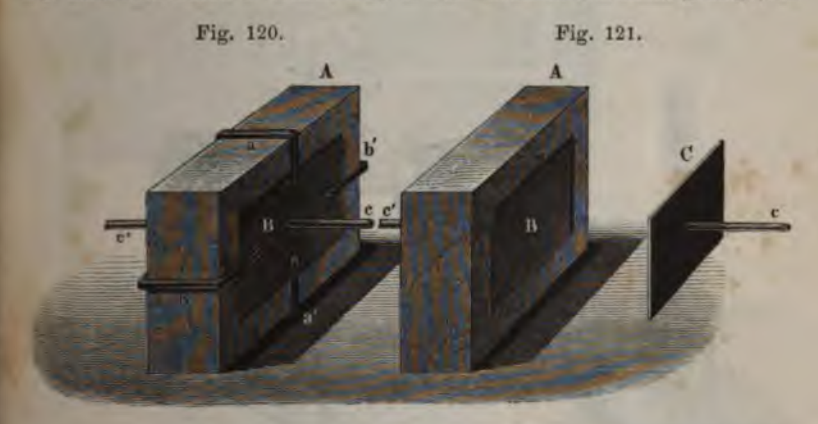
Porosität der Bausteine.

Um die Durchdri keit der Bausteine fü ihre Porosität, zu erl dient vortrefflich n hender von Petten construirter Apparat:

A, Fig. 121, ist ei sandstein, oder ein Backsteinen aufge Mauer von 82 cm 40 cm Höhe und 23 cm An den beiden Läng des Steines ist eine nannte Füllung *B* eing selt, von einer der der Eisenplatte *C* e chenden Ausladung. Füllung dient dazu, senplatte *C* aufzunehm in ihrer Mitte durc und mit der Röhre *c* (aus Eisenblech) versehen ist. Eine ganz gleiche Platt die entgegengesetzte Wand des Bausteines eingesetzt. Diese Platten sin Fig. 120 versinnlicht, mittelst der Eisenklammern *a* und *a'* und *b* und *b'* beiderseitigen Füllungen fest eingelassen; statt der Eisenklammern kan auch einen Gypsbrei anwenden, der ausserhalb der Platten aufgetragen wird auf wird der ganze Stein mit einem luftdichten Firniss, am besten O bacher Asphalttheerfirniss, sorgfältig überzogen. Fügt man an die B des Apparates einen Kautschukschlauch, und bläst durch diesen Luft ein

rend der an der entgegengesetzten Röhre c' angebrachte Kautschukschlauch in ein Gefäss mit Wasser taucht, so sieht man die Luft in grossen Blasen durch das Wasser entweichen. Bläst man durch c mit einem raschen Stosse Luft ein, während man vor c' eine angezündete Kerze hält, so verlischt diese, wie wenn man sie direct ausgeblasen hätte. Verbindet man c durch einen Kautschukschlauch mit der Gasleitung, so kann man schon nach wenigen Minuten das Gas bei c' anzünden, die Flamme ist aber natürlich schwach und nur in der Röhre c' sichtbar. Treibt man aber durch c einen raschen Luftstrom, so brennt das Leuchtgas bei c' mit schuhlanger Flamme heraus. Man kann sich einen ähnlichen Apparat im Kleinen aus einer Sandsteinscheibe von etwa der Grösse eines Zweithalerstückes und 26 mm (1 Zoll) Dicke anfertigen lassen; ein derartiger kleiner Apparat dient namentlich dazu, um zu zeigen, dass, wenn Bausteine feucht sind, sie keine Luft mehr durchlassen. Man kann nämlich auch mit diesem Apparate, indem man durch c Luft einbläst, so viel Luft durchtreiben, dass dieselbe aus c', welches unter Wasser taucht, in Blasen austritt. Saugt man aber durch c' Wasser auf, so dass dieses in den Stein gelangt, so

Fig. 120. Fig. 121.



gelingt es selbst mit der heftigsten Anstrengung nicht mehr, eine einzige Blase Luft durchzutreiben. Der Grund, warum man durch den Pettenkofer'schen Apparat so auffallende Wirkungen erzielt, ist einfach. Indem nämlich die ganze Oberfläche des Steines mit einem impermeablen Ueberzuge versehen ist, kann die in dem Steine befindliche Luft, welche man durch Einblasen neuer verdrängt, nicht nach allen Seiten entweichen, sondern wird genöthigt, auf dem einzig möglichen Wege, nämlich durch die Röhre c', auszuströmen, wodurch sie concentrirt und somit ihre Wirksamkeit erhöht wird.

Absorption des Sauerstoffs der Luft.

Um die Absorption des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur zu zeigen, misst man ein gewisses, in einem genau kalibrirten Eudiometer enthaltenes und durch Quecksilber abgesperrtes Volumen atmosphärischer Luft, mit Berücksichtigung des Barometer- und Thermometerstandes, genau ab und bringt hierauf, wie Fig. 122 (a. f. S.) zeigt, eine an einem hinlänglich langen Platindrahte befestigte Phosphorkugel in das Eudiometer ein. Um eine solche Phosphorkugel zu erhalten, schmilzt man Phosphor unter Wasser und giesst ihn, stets unter Wasser von etwa 44° C., in eine Pistolenkugelform von kleinem Kaliber. Man sticht in die Form, so lange der Phosphor noch flüssig ist, den an einem Ende ringförmig zusammengedrehten

Platindraht und taucht nun die Form in kaltes Wasser, wobei der Phosph erstarrt. Die Phosphorkugel lässt man so lange in dem Eudiometer, als no Volumabnahme stattfindet und sich um dieselbe herum weisse Nebel beobacht lassen. Nach 24 Stunden erfolgt in der Regel keine Volumabnahme mel Man zieht hierauf den Phosphor vorsichtig heraus und misst das rückständi Luftvolumen. Was verschwunden ist, war Sauerstoff. Reducirt man das rüc ständige Luftvolumen auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, wird die für das verschwundene Sauerstoffgas sich ergebende Zahl dem Ve hältniss von 21 Volumprocenten sich nähern.

Auf welche Weise bei dem S. 249 beschriebenen Versuche die Verpuffu vorgenommen wird, versinnlichen Fig. 123 und 124.

Eudiometrische Versuche.

Fig. 124 stellt das gebräuchliche Eudiometer mit eingeschmolzenen Plati drähten dar, die nach aussen in Oesen münden und nach innen möglich wenig von einander abstehen; Fig. 123 zeigt, wie die Verpuffung vorgenomm wird. Die Eudiometerröhre, in welcher sich das Gemenge von der zu ana

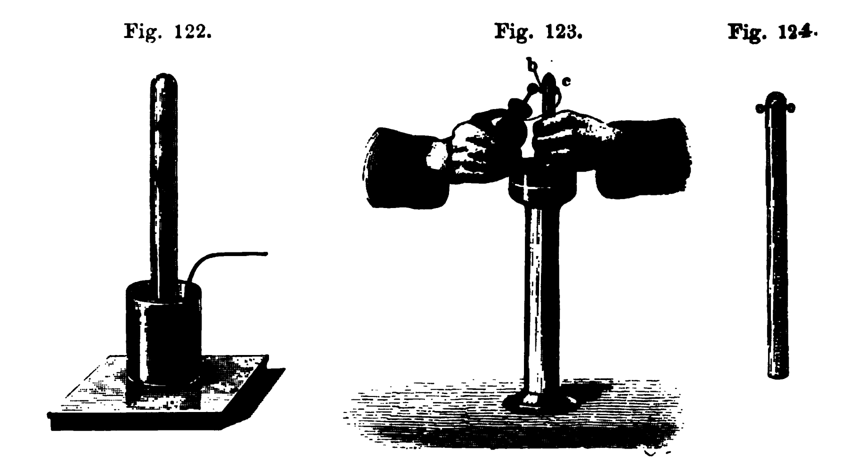


Fig. 122. Fig. 123. Fig. 124.

sirenden Luft und Wasserstoff befindet, ist in dem mit Quecksilber gefüll Cylinder so weit herabgedrückt, dass das Quecksilber aussen und innen glei hoch steht. Die eine Oese *c* verbindet man mittelst eines Platindrahtes ı der äusseren Belegung einer kleinen geladenen Leydener Flasche, währe man die Oese *b* mit dem Knopfe der Flasche berührt, was sofort das Dur schlagen des Funkens zur Folge hat. Nachdem sich die Röhre abgekühlt h lässt sich die stattgefundene Volumabnahme leicht constatiren.

Es ist übrigens diese Volumabnahme anschaulicher zu machen, wenn n die Verpuffung in der Bunsen'schen Quecksilberwanne (in Fig. 125 sam dem dazu gehörigen Eudiometer abgebildet) vornimmt. Man bezeichnet sich diesem Falle das Quecksilberniveau in der Eudiometerröhre durch einen Ka schukring und schiebt unter das untere, offene, im Quecksilber der Wa stehende Ende derselben vor der Verpuffung die mit vulcanisirtem Kautsch überzogene Korkplatte, Fig. 126, die auf der Bodenwölbung der Wanne ı aufliegt. Man drückt mittelst eines Halterarmes das untere Eudiometere fest gegen diese Platte und nimmt dann die Verpuffung vor. Versäumt n

dies, so kann in Folge des Aufstossens des Eudiometers gegen den Boden der Wanne dasselbe zertrümmert werden.

Hofmann's Vorlesungs-eudiometer.

Ein sehr zweckmässiges Vorlesungseudiometer ist das von A. W. Hofmann construirte und in Fig. 127 abgebildete. Dasselbe eignet sich ganz besonders,

Fig. 125.



Fig. 126.

Fig. 127.



Fig. 128.



um die in verschiedenen Phasen eines chemischen Processes auftretenden Gasvolumina direct mit einander vergleichen zu können, ohne die Reductionen auf gleichen Druck und gleiche Temperatur vornehmen zu müssen.

Die U-Röhre hat eine Höhe von etwa 60 cm und die Weite eines gewöhnlichen Eudiometers. Der Bug ruht auf einer metallgefassten Korkunterlage, die sich an einem metallenen verticalen Stativ auf- und niederschrauben lässt. Dasselbe Stativ trägt einen gleichfalls auf- und niederschraubbaren Doppelarm mit korkgefütterten Klemmschrauben, welche, die beiden Schenkel der U-Röhre umfassend, sie in verticaler Richtung zu halten bestimmt sind.

Eine eigenthümliche Beschaffenheit besitzt der Hahn, Fig. 128, welcher unmittelbar über den Funkendrähten des Eudiometerschenkels diesen ver-

schliesst. Der Stift desselben ist, nach Art des Senguerd'schen Hahnes den Luftpumpen, doppelt durchbohrt. Die eine Bohrung, welche in der A bildung dem Beschauer zugekehrt ist, setzt, wenn der Hahn entsprechend g dreht wird, das Lumen der U-Röhre mit der äusseren Luft in Verbindung; d zweite geht durch die Längsachse des Stiftes und mündet seitlich, je nach d Stellung des Hahnes, entweder nach unten in die U-Röhre oder nach oben dem der Luft zugekehrten Theile. In ersterem Falle tritt ein in die Röhre d Stiftes eingeführter Gasstrom in das Eudiometer ein.

Soll dieses Eudiometer zu einem Vorlesungsversuche benutzt werden, füllt man zunächst durch Eingiessen in den offenen Schenkel den Eudiomete schenkel bei mit der Luft communicirendem Hahn bis an diesen mit luftfrei Quecksilber. Durch Oeffnung des Ablasshahnes lässt man nun Quecksilber ab fliessen, wobei atmosphärische Luft durch den offenen oberen Hahn in da Eudiometer eintritt. Man schliesst den Ablasshahn, wenn sich etwa 15 bi 20 ccm Luft im Eudiometerschenkel befinden, hebt dann den Luftzutritt durc Drehung des Hahnes auf, befestigt an dem Stifte einen Schlauch, der mit eine Wasserstoffgasbehälter oder Entwickelungsapparat in Verbindung steht, set durch entsprechende Drehung den durch die Längsachse sich ziehenden Can mit dem oberen Theile der Eudiometerröhre in Verbindung und lässt nunmeh um alle atmosphärische Luft aus dem Längscanale auszutreiben, durch Schwefe säure sorgfältig getrocknetes Wasserstoffgas durch denselben, etwa 1/2 Minu lang, streichen. Ist dieses geschehen, so dreht man den Hahn so, dass d Wasserstoffgas in sehr mässigem Strome in das Eudiometer eintritt, wobei ma Sorge trägt, dass das Quecksilber genau in demselben Maasse aus dem Abla hahne ausfliesst, in welchem das Gas eintritt, was einige Uebung erforde

Man schliesst nun wieder den Hahn und hat dann im Eudiometerrohre e Gemisch von atmosphärischer Luft und Wasserstoffgas; durch Ablassen v Quecksilber erzeugt man in beiden Schenkeln ein gleiches Niveau und lie hierauf das eingeschlossene Gasvolumen ab. Bevor man die Verpuffung vo nimmt, muss man aber den Druck vermindern, weil nur in diesem Falle d Verpuffung ohne allen Stoss und gefahrlos verläuft. Zu diesem Zwecke schlie man das offene Schenkelrohr mittelst eines Kautschukstopfens luftdicht u vermindert die Gasspannung durch Ablassen von Quecksilber. Sodann läs man am zweckmässigsten mittelst einer kleinen Inductionsrolle den Funk überspringen, worauf das Quecksilber sofort im Eudiometerschenkel steigt. Ma lässt einige Augenblicke abkühlen und lüftet nun den Stopfen auf dem ursprün lich offenen Schenkelrohre vorsichtig, da sonst bei zu plötzlicher Herstellu des Gleichgewichtes leicht etwas Luft in das Eudiometer geschleudert werd kann. Hierauf erzeugt man durch Eingiessen von Quecksilber in die nun offe Röhre in beiden Schenkeln ein gleiches Niveau und liest wiederum ab. We der Versuch gut ausgeführt ist, liefert er stets annähernd richtige Zahlen.

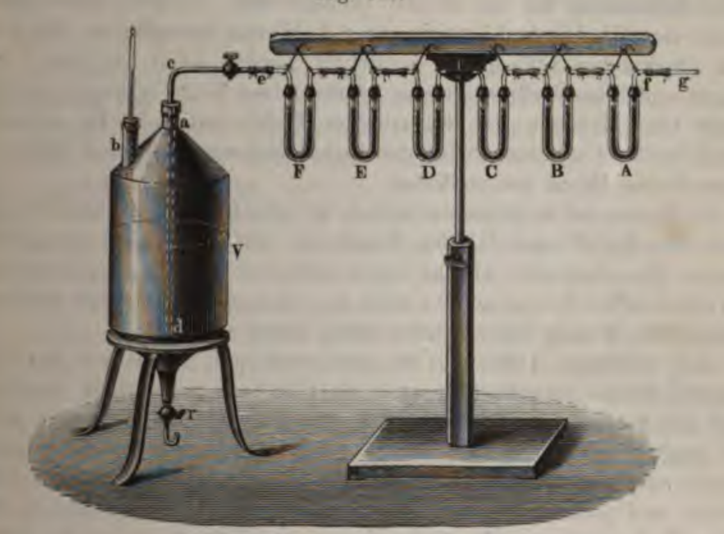
Bestimmung des Kohlensäure- und Wassergehalts der Luft.

Um den Kohlensäure- und Wassergehalt der atmosphärischen Luft auf d im Texte S. 249 angedeutete Weise zu bestimmen, bedient man sich des Fig. 129 abgebildeten Apparates.

V ist ein mit Wasser gefüllter, sogenannter Aspirator, dessen Capaci genau bekannt ist; bei *a* trägt er eine rechtwinkelig gebogene, mit einem Ha versehene und luftdicht eingesetzte Messingröhre; die Oeffnung *b* dient z Füllen des Apparates; während des Versuches ist sie durch einen Kork v schlossen, in welchem ein Thermometer eingesetzt ist. Die mit einem Ha versehene Ausflussöffnung *r* ist nach oben gekrümmt, damit die Luft nicht v unten in den Aspirator eintreten kann. Das System U-förmiger Röhren st bei *c* mit dem Aspirator in Verbindung; die Röhren *A B C* enthalten mit c

centrirter Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein, *D E* feuchtes Kalkhydrat oder Aetzkali; die ersteren sind bestimmt, der durchgeleiteten Luft den Wasserdampf, die letzteren die Kohlensäure zu entziehen. Die Röhren *A B C*, sowie *D E* werden vor und nach dem Versuche sorgfältig gewogen; die Gewichtszunahme der ersteren giebt den Gehalt der Luft an Wasserdampf, die der letzteren an Kohlensäure an. Da die Capacität des Aspirators genau bekannt ist, so lässt sich aus den gegebenen Daten unter Berücksichtigung der Temperatur und des Luftdruckes der Procentgehalt der in denselben eingetretenen Luft an Kohlensäure und Wasserdampf leicht berechnen. *F* wird nicht gewogen; es enthält gleichfalls mit concentrirter Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein und hat den Zweck, zu verhüten, dass von den Röhren Wasserdampf aus dem Aspirator aufgenommen werde. Bei Durchführung des Versuches hat man darauf zu sehen, dass die Luft möglichst langsam durch das Röhrensystem trete; dies bewirkt man durch entsprechende Stellung der Hähne.

Fig. 129.



Zur Bestimmung des Wasserdampfes der Luft kann auch **August's** Psychrometer oder **Daniell's** Hygrometer benutzt werden. Princip, Einrichtung und Gebrauch dieser Instrumente gehören aber in das Gebiet der Physik.

Ein sehr einfaches und rasch durchzuführendes Verfahren zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft wurde von **Pettenkofer** angegeben. Die zu untersuchende Luft bringt man durch Saugen oder mittelst eines Blasebalges in einen mehrere Liter haltenden Glaskolben und giesst dann eine abgemessene Aetzbarytlösung von bekanntem Gehalte hinzu; man versieht die Mündung des Kolbens mit einem passenden Verschluss, am besten mit einer Kautschukkappe, und befördert durch Schütteln und Schwenken die Absorption der Kohlensäure. Hierauf lässt man einige Zeit stehen, nimmt dann mittelst einer Pipette einen aliquoten Theil der Aetzbarytlösung heraus und ermittelt den Gehalt an Baryt durch Titrirung mit Oxalsäurelösung. Aus dem Minus, was nunmehr zur Neutralisation der Barytlösung erforderlich ist, berechnet man den Gehalt an aufgenommener Kohlensäure.

Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoff.

Ammoniak.

H_3N.

Moleculargewicht = 17. Volumgewicht (H = 1): 8,5 (atmosph. Luft = 1) 0,5893. Specif. Gewicht des liquiden Ammoniaks (Wasser = 1) 0,6234. Procent. Zusammensetzung: Wasserstoff 17,61, Stickstoff 82,39.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von durchdringend stechendem, zu Thränen reizendem Geruch, welches durch starke Abkühlung bis auf — 40° C. oder bei + 10° C. unter einem Drucke von $6\frac{1}{2}$ Atmosphären zu einer farblosen, beweglichen, das Licht stark brechenden Flüssigkeit verdichtet werden kann, die bei — 80° erstarrt und beim Verdunsten eine beträchtliche Kälte erzeugt. (Hierauf beruht eine Methode der künstlichen Eisfabrikation.) Es schmeckt ätzend, bräunt Curcuma-, bläut geröthetes Lackmuspapier und bildet mit sauren Gasen dichte, weisse Nebel.

In Wasser ist es ausserordentlich löslich; bei 0° und dem Normaldruck löst 1 g Wasser 0,875 g Ammoniak auf, was 1148 ccm gleichkommt. Die Absorption erfolgt unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und mit solcher Schnelligkeit, dass in einen mit Ammoniak gefüllten Cylinder das Wasser wie in einen leeren Raum stürzt.

Die wässerige Auflösung des Ammoniakgases riecht wie das Gas, schmeckt ätzend laugenhaft, reagirt stark basisch und verhält sich überhaupt den kaustischen Alkalien, von denen später die Rede sein wird, ganz analog. Sie führt den Namen Ammoniakliquor, kaustisches Ammoniak oder Salmiakgeist (*Liquor Ammonii caustici*, *Ammonia pura liquida*) und findet in der Technik, analytischen Chemie und in der Heilkunde Anwendung. Der Salmiakgeist ist ein Bestandtheil des *Liquor ammonii anisatus*, des *Linimentum volatile* und des Opodeldocs.

Durch Kochen verliert diese Auflösung, die im gesättigten Zustande ein Volumgewicht von 0,875 zeigt, alles Ammoniak wieder, und es bleibt gewöhnliches Wasser zurück.

Ammoniak, durch eine glühende Röhre geleitet, oder der Einwirkung des Funkenstromes ausgesetzt, zerfällt in seine Bestandtheile: Wasserstoff und Stickstoff; mit Luft oder Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm geleitet, verwandelt es sich in Salpetersäure und Wasser $H_3N + 4O + = HNO_3 + H_2O$; gleichzeitig wird bei Ueberschuss von Ammoniak salpetersaures und salpetrigsaures Ammonium gebildet. Durch activen Sauerstoff wird es in salpetersaures Ammonium verwandelt. Chlorgas zerlegt es in Stickstoff und Chlorammonium. Dieselbe Zersetzung erfolgt, wenn man Chlorgas durch eine Auflösung des Am

moniakgases in Wasser leitet (s. S. 223, 225). Ueber geschmolzenes Kalium oder Natrium geleitet, zerfällt es in Kalium- oder Natriumnitrid und Wasserstoffgas: $H_3N + 3K = K_3N + 3H$. Mit reinem Sauerstoff gemengt, lässt es sich durch den elektrischen Funken oder einen brennenden Körper entzünden und verbrennt zu Wasser, Stickstoff und Salpetersäure.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Ammoniak ist, zum Theil an salpetrige Säure gebunden, ein Bestandtheil der atmosphärischen Luft, wenngleich es darin in nur sehr geringer Menge enthalten ist; es ist ferner ein Product der Fäulniss und der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper. Da sich Ammoniak bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Stoffe bildet, so ist es auch in der Damm- und Ackererde enthalten. Geringe Spuren desselben finden sich in der Exspirationsluft. Endlich enthalten die Effluvien der Vulcane und der Borsäurefumarolen Toskanas gleichfalls Ammoniak.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Das Ammoniak kann durch directe Einwirkung von Stickstoff auf Wasserstoff gebildet werden, wenn die dunkle elektrische Entladung durch ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff geht, es bildet sich ferner, wenn die beiden Elemente *in statu nascendi* zusammentreffen; so beim Auflösen des Zinks in verdünnter Salpetersäure, wobei der nascirende Wasserstoff einestheils die Salpetersäure reducirt und anderentheils mit dem frei werdenden Stickstoff zu Ammoniak zusammentritt. Die Producte der Reaction sind salpetersaures Ammon, Wasser und salpetersaures Zink. Ferner erhält man es, wenn man ein Gemenge von Stickdioxyd und Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm leitet: $NO + 5H = H_3N + H_2O$. Aber alle diese Bildungsformen haben nur theoretisches Interesse; in für die Zwecke der Technik etc. zureichenden Quantitäten erhält man es nur durch Zerlegung seiner salzartigen Verbindungen durch kaustische Alkalien oder Kalk. Gewöhnlich wird es dargestellt durch Erhitzen eines Gemenges von Chlorammonium und Kalkhydrat:

$$\underbrace{2H_4NCl}_{\text{Chlorammonium}} + \underbrace{Ca(OH)_2}_{\text{Kalkhydrat}} = \underbrace{2H_3N}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{CaCl_2}_{\text{Calciumchlorid}} + 2H_2O.$$

Soll das Ammoniak als Gas erhalten werden, so muss man es über Quecksilber auffangen; will man es in wässeriger Lösung gewinnen, so leitet man das Gas bis zur Sättigung in Wasser.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Wenn Ammoniakgas durch den Funkenstrom zersetzt wird, so zerfällt es in 3 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Stickgas, wobei es seinen Umfang verdoppelt, d. h. die 4 Vol. seiner Bestandtheile sind in Ammoniak selbst auf 2 Volumina condensirt.

2 Vol. Ammoniak enthalten demnach:

1 Vol. Stickstoff	14 Gwthle.
3 „ Wasserstoff	3 „
2 Vol. Ammoniak	17 Gwthle.

Das Gewicht eines Volumens Ammoniak, d. h. das Volumgewicht des Ammoniakgases berechnet sich demnach zu 8,5, womit das durch den Versuch gefundene übereinstimmt. Die Thatsache, dass bei der Ammoniakbildung 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff zu 2 Vol. Ammoniak zusammentreten, erklären wir, wieder unter Zugrundelegung der Annahme von Molecülen, durch die Gleichung:

$$\underbrace{n\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{1 Vol. Stickstoff}\\ = \text{n Mol.}}} + \underbrace{3\,n\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{3 Vol. Wasserstoff}\\ = \text{3 n Mol.}}} = \underbrace{2\,n\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N}_{\substack{\text{2 Vol. Ammoniak}\\ = \text{2 n Mol.}}}$$

Verbindungen des Stickstoffs mit den halogenen Elementen.

Chlorstickstoff.

NCl_3.

Moleculargewicht = 120,5. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 11,6, Chlor 88,4.

Eigenschaften. Der Chlorstickstoff stellt eine schwere, ölige, orangegelbe Flüssigkeit von Augen und Nase reizendem und angreifendem Geruche dar; er ist unlöslich in Wasser. Er ist ein höchst gefährlicher Körper, der durch die verschiedensten und unbedeutendsten Veranlassungen unter der heftigsten Explosion zersetzt wird; zuweilen erfolgt die Zersetzung sogar von selbst, ohne äussere, nachweisbare Ursache. Die Körper, die durch blosse Berührung die Explosion des Chlorstickstoffs zur Folge haben, sind vorzugsweise Phosphor und sauerstofffreie Phosphorverbindungen, Selen, Arsen, Kali, Ammoniak, Palmöl, Fischthran, Baumöl und andere fette Oele, Terpentinöl, Kautschuk. Unter Wasser längere Zeit aufbewahrt, zersetzt sich der Chlorstickstoff allmählich und ohne Explosion in salpetrige Säure und Chlorwasserstoffsäure.

Darstellung. Darstellung. Der Chlorstickstoff bildet sich nicht durch unmittelbare Vereinigung seiner Bestandtheile, sondern durch Einwirkung von Chlor auf Ammoniak. Ueberall da, wo Chlor in eine Flüssigkeit geleitet wird, welche Ammoniak oder ein Ammoniaksalz enthält, kann sich Chlorstickstoff bilden, ein Umstand, der nie ausser Acht gelassen werden darf und namentlich bei der Bereitung des Stickstoffs aus Chlor und Ammoniak wohl ins Auge zu fassen ist (siehe S. 225). Damit sich übrigens aus Chlor und Ammoniak Chlorstickstoff bilden kann, müssen auf ein Moleculargewicht Ammoniak nicht weniger als drei Moleculargewichte Chlor einwirken, denn:

$$H_3N = 3\,Cl_2 = 3\,HCl + NCl_3.$$

Man stellt den Chlorstickstoff gewöhnlich dar, indem man in eine bis auf 30° erwärmte Lösung von Chlorammonium Chlor einleitet:

$$H_4NCl + 6Cl = 4HCl + NCl_3.$$

Dem Chlorstickstoff analog zusammengesetzt sind Brom- und Jodstickstoff; beide Verbindungen sind auch von gleicher explosiver Beschaffenheit.

Brom- und Jodstickstoff.

Den **Bromstickstoff**, NBr_3, erhält man durch Behandeln von Chlorstickstoff mit Bromkalium. Er bildet ein dunkelrothes, sehr flüchtiges und höchst explosives Oel.

Der **Jodstickstoff**, NJ_3, ist ein schwarzer, pulverförmiger Körper, der schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die leiseste Berührung, ja häufig sogar ohne eine solche, von selbst mit grosser Gewalt detonirt. Man erhält ihn durch Behandlung von feingepulvertem Jod mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit oder durch Vermischen einer weingeistigen Jodlösung mit überschüssigem Ammoniak und Wasser. Aus gewissen Thatsachen scheint hervorzugehen, dass der Jodstickstoff auch noch Ammoniak enthält; er wird deshalb häufig betrachtet als eine Verbindung von Jodstickstoff mit Ammoniak: NJ_3, H_3N.

Schwefel und Stickstoff.

Schwefelstickstoff.

NS.

Eigenschaften.

Diese Verbindung ist ein gelber, krystallisirbarer, durch Reibung und Stoss explodirender Körper, welcher gleichfalls nur auf indirectem Wege, durch Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelchlorid und Behandlung des dabei gebildeten Productes mit Wasser, erhalten werden kann. Er ist in Schwefelkohlenstoff löslich und verpufft, auf 160° erhitzt, unter Feuererscheinung; im Uebrigen bietet er kein besonderes Interesse dar.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Ammoniakgases.

Zur **Darstellung des Ammoniaks** als Gas im Kleinen erhitzt man sehr starken Ammoniakliquor, wie er gegenwärtig 20-, ja 30procentig im Handel zu beziehen ist, zum Kochen, leitet das sich reichlich entwickelnde Gas, um es zu trocknen, durch eine mit Stücken gebrannten Kalkes gefüllte Flasche und fängt es in einem, mit dem Halse nach abwärts gerichteten Gefässe auf; bis zu dem Boden dieses Gefässes führt eine entsprechend lange und weite Glasröhre. Fig. 130 (a. f. S.) versinnlicht den dazu geeigneten Apparat.

Man leitet so lange ein, bis man sicher sein kann, dass das leichtere Ammoniakgas die atmosphärische Luft ganz aus dem Gefässe verdrängt hat und verschliesst dann mit einem passenden Kork. Soll das Gas völlig rein, d. h. ganz frei von atmosphärischer Luft sein, so muss es über Quecksilber aufgefangen werden. Hierzu würde sich der in Fig. 71 abgebildete Apparat am besten eignen.

Experimente mit Ammoniakgas.

Die Heftigkeit, mit welcher Ammoniakgas von Wasser absorbirt wird sich in sehr eleganter Weise durch folgenden Versuch demonstriren. D

Fig. 130.



Fig. 131.



Ammoniakgas gefüllte Flasche A, Fig 131, ist mit einem Stopfen gesch durch welchen eine an beiden Enden spitz ausgezogene Glasröhre geht. Die

halb der Flasche befindliche Spitze derselben ist offen, die äussere zugeschmolzen, und in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss untergetaucht. Bricht man in der durch die Zeichnung versinnlichten Weise diese Spitze ab, so dringt das Wasser sofort in die Flasche, anfänglich in dünnem Strahle, dann in Garben und bald ist die ganze Flasche damit gefüllt. Zu diesem Versuche genügt es, das Ammoniakgas in der Fig. 130 versinnlichten Weise aufzufangen. Um den Effect zu erhöhen, kann man das Wasser in *B* schwach ansäuern und hierauf mit Lackmustinctur röthen; die eindringende Wassergarbe erscheint dann blau.

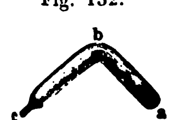
Schmelzen des Eises im Ammoniakgas.

Ein sehr interessanter Versuch ist das Schmelzen des Eises im Ammoniakgase unter rascher Volumabnahme des letzteren. Um diesen Versuch anzustellen, füllt man einen Glascylinder zu $^2/_3$ mit Ammoniakgas, und lässt dann zu dem Gase ein Stückchen Eis hinaufsteigen. Kaum mit dem Ammoniakgase in Berührung schmilzt das Eis, während das Volumen des Gases rasch abnimmt und daher das Quecksilber im Cylinder steigt. Dieses Experiment beruht ebenfalls auf der Begierde, mit der das Ammoniak vom Wasser aufgenommen wird.

Verdichtung des Ammoniakgases.

Zur Verdichtung des Ammoniakgases dient am einfachsten der in Fig. 132 abgebildete Apparat. In dem Schenkel *ab* des, natürlich anfangs bei *c* offenen Glasrohres *a b c* bringt man Chlorsilberammoniak, eine Verbindung, die man leicht durch Sättigung von Chlorsilber mit trockenem Ammoniakgas erhält, und schmilzt hierauf das Rohr bei *c* vor der Lampe zu. Erwärmt man nun das Rohr bei *a b* gelinde, während der Schenkel *c* in eine Kältemischung taucht, so verdichtet sich das frei werdende Ammoniakgas und sammelt sich in *c* als farblose bewegliche Flüssigkeit an. Nimmt man die Glasröhre aus der Kältemischung und entfernt die Wärmequelle, so verschwindet das flüssige Ammoniak rasch, indem es wieder vom Chlorsilber absorbirt wird. Man kann daher den Versuch immer wieder von Neuem anstellen.

Fig. 132.



Sehr instructiv lässt sich die Verdichtung des Ammoniakgases und die Kälteerzeugung, wenn es wieder Gasform annimmt, mittelst der Fig. 133 (a. f. S.) versinnlichten, von P. G. Müller angegebenen Vorrichtung demonstriren.

Zwei starke Glasröhren *a* und *b* von 16 mm Durchmesser und 38 und 10 cm Länge, an einem Ende zugeschmolzen, sind an ihren oberen Enden mit den Röhren *d d*, *m m* und *c c* in Verbindung. *d d* verläuft bei *l* in eine engere Röhre *m m* von 1 mm Durchmesser und ist an dieser Stelle mit der nach oben verengten Röhre *a* zusammengeschmolzen, so dass *mm* bis auf den Boden derselben reicht. *a* und *b* sind ferner durch die Querröhre *c c* in Verbindung, welche mit dem Glashahn *h* versehen ist. Die Röhre *a*, bis zu $^3/_4$ mit einer bei + 8° vollkommen gesättigten Lösung von Ammoniakgas in absolutem Alkohol gefüllt, befindet sich, durch Korke oben und unten befestigt, in dem starken Fusscylinder *A* von 30 cm Höhe und 7 cm Weite eingesetzt. Durch den oberen, den Cylinder gleichzeitig verschliessenden Kork ist ausserdem der Heber *g* und die Schenkelröhre *ff*, letztere bis auf den Boden von *A* reichend, eingefügt, deren anderes Ende mit dem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Kolben *C* in Verbindung steht. Eine dritte, auf der Zeichnung nicht sichtbare Oeffnung des oberen Korkes dient dazu, bei Beginn des Versuches den Cylinder *A* mit warmem Wasser zu füllen.

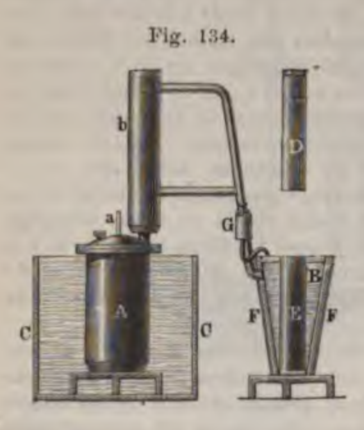
Um den Versuch auszuführen, füllt man den Cylinder *A* zu $^3/_4$ mit warmem Wasser, dreht den Hahn *h* auf und stellt das Rohrende *B*, das mit eiskaltem Wasser (Wasser, Eisstücke enthaltend) gefüllt ist, und bringt hierauf das Wasser im Kolben *C* rasch zum Sieden. Die durch *ff* entweichenden

Dämpfe bringen bald auch das Wasser im Cylinder *A* ins Sieden, dadurch wird das Ammoniakgas aus seiner Lösung in *a* ausgetrieben, entweicht durch *cc*

Fig. 133.



Fig. 134.



und verdichtet sich unter seinem eigenen Drucke in *b*. Vermehrt sich das liquide Ammoniak in *b* nicht mehr, so unterbricht man das Sieden in *c* und zieht mittelst des Hebers *g* allmählich das heisse Wasser aus *A*, welches man vorsichtig durch kaltes und schliesslich durch Eiswasser ersetzt. Entfernt man nun den Cylinder *B* und dreht den Hahn *h* zu, so strömt das wieder gasförmig werdende Ammoniak aus *b* durch *d d* und *m m* in *a* ein, wo es absorbirt wird. Die durch die ersten Blasen erzeugte Bewegung des Alkohols bewirkt schnell eine völlige Absorption im Raume oberhalb desselben, und das noch liquide Ammoniak siedet nunmehr in *b* wie im luft-

leeren Raume. Eine mit Wasser gefüllte Probirröhre über *b* geschoben ist in wenigen Augenblicken angefroren. Die Ausführung des Versuches bietet keine Gefahr, wenn der Apparat gut gearbeitet ist. Der Vorsicht halber kann man die Röhre *a*, soweit sie aus dem Cylinder *A* ragt, anfangs mit einem Drahtnetz oder einem Tuche umgeben.

Carré's Eis-maschine.

Auf demselben Principe, auf der Verdunstungskälte des durch Druck liquid gewordenen Ammoniaks beruht die Carré'sche Eismaschine, Fig. 134. Dieser Apparat besteht aus zwei starken, eisernen Gefässen, welche durch eine Röhre verbunden sind. Das Gefäss *A* enthält bei 0^0 gesättigten Ammoniakliquor. Derselbe wird allmählich erwärmt und das Gefäss *B* durch kaltes Wasser gut abgekühlt. Das Ammoniak wird durch das Erwärmen aus der Lösung ausgetrieben und verdichtet sich, sobald der Druck im Inneren über sieben Atmosphären gestiegen ist, in dem doppelwandigen Gefässe *B*. Ist das meiste Ammo-

Fig. 135.



niak aus der Lösung ausgetrieben, so stellt man das Gefäss *A* in kaltes Wasser und die zu gefrierende Flüssigkeit in den hohlen Cylinder *D* und steckt den letzteren in den Hohlraum *E* des Gefässes *B*. Das liquide Ammoniak verdunstet nun rasch, da alles Gas augenblicklich vom Wasser absorbirt wird, wodurch das Gefäss *B* bald unter den Gefrierpunkt erkaltet und im Cylinder *D* Eisbildung erfolgt.

Darstellung von Ammoniakliquor.

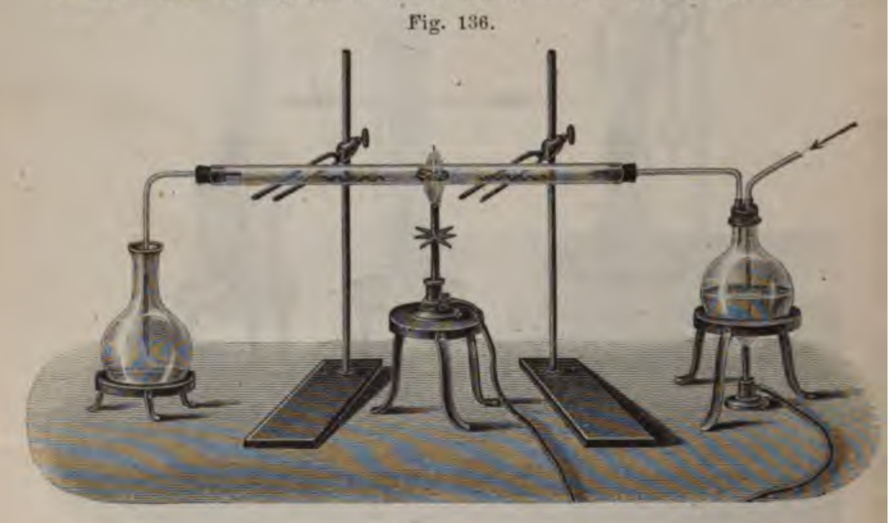
Ammoniakliquor oder Salmiakgeist erhält man durch Sättigen von Wasser mit Ammoniakgas. Es dient dazu der Apparat Fig. 135. Das in dem mit einer Sicherheitsröhre versehenen Kolben *a*, aus Salmiak und Kalkhydrat entwickelte Ammoniakgas wird in der, ebenfalls eine Sicherheitsröhre *c* enthaltenden Waschflasche *d* gewaschen, und gelangt von hier in das Absorptionsgefäss *g*, welches zweckmässig in kaltes Wasser gestellt wird. Die Gasleitungsröhre muss bis auf den Boden der Absorptionsflasche reichen, da das Volumgewicht der entstehenden Ammoniakflüssigkeit geringer ist als das des Wassers. Sicherheits-

röhren sind ferner unbedingt nothwendig; denn bringt man solche nicht an, so stürzt, wenn die Gasentwickelung nachlässt, das Wasser aus der Absorptions- und Waschflasche unfehlbar in den Entwickelungskolben zurück, und die Operation ist verdorben.

Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure zeigt nachstehender Versuch, Fig. 136:

In die Mitte einer 50 bis 60 cm langen Verbrennungsröhre bringt man eine 4 bis 5 cm lange Schicht von platinirtem Asbest (siehe S. 199) und in einiger Entfernung davon auf einer Seite eine Rolle von geröthetem, auf der anderen von blauem Lackmuspapier. Das dem gerötheten Papier zugekehrte Ende der Verbrennungsröhre verbindet man mit einem verdünnten Ammoniakliquor enthaltenden Glaskölbchen, in welches ausserdem eine bis unter das Flüssigkeitsniveau reichende Glasröhre eingepasst ist, durch welche Luft eingeblasen werden kann. Das andere, dem blauen Papier zunächst liegende Ende ist mit einer knieförmig gebogenen Gasleitungsröhre in Verbindung, welche in

Fig. 136.



einen lufterfüllten Glaskolben eingeführt ist. Erhitzt man nun die Röhre an der Stelle, wo der Asbest sich befindet, zum Glühen und bläst einen mässigen Luftstrom durch den Ammoniakliquor, so färbt sich das geröthete Lackmuspapier sofort blau, während das jenseits des platinirten Asbestes liegende blaue Papier geröthet wird. Gleichzeitig legt sich an der kalten Stelle der Röhre jenseits des glühenden Asbestes ein weisses, ringförmiges Sublimat von salpetersaurem und salpetrigsaurem Ammonium an, und füllt sich der lufthaltige Glaskolben mit rothen Dämpfen von salpetriger Säure.

Brennbarkeit des Ammoniaks im Sauerstoff.

Die Brennbarkeit des Ammoniakgases im Sauerstoffgase kann in nachstehender Weise demonstrirt werden, Fig. 137. In dem weithalsigen Kolben *A* erhitzt man sehr concentrirten Ammoniakliquor zum Kochen und leitet aus dem Gasometer *B* einen raschen Strom von reinem Sauerstoffgase in die kochende Flüssigkeit. Nähert man nun der Mündung des Kolbens einen brennenden Spahn, so verbrennt das Gasgemenge von Ammoniak und Sauerstoffgas mit gelber Flamme an der Mündung und die Flamme währt so lange, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist. Es ist durchaus nöthig, einen weithalsigen

Kolben zu nehmen, weil sonst durch Zurückschlagen der Flamme Explosion entstehen kann.

Auch vermittelst des Maugham'schen Hahnes, Fig. 41, S. 76, kann man Ammoniak im Sauerstoff verbrennen. Man schraubt ihn bei *S* auf ein mit

Fig. 137.



Fig. 138.



Sauerstoff gefülltes Gasometer, lässt durch Erwärmen einer Ammoniaklösung entwickeltes Ammoniak bei *W* eintreten und zündet das austretende Gasgemenge an.

Die langsame Verbrennung des Ammoniaks unter Bildung von Ammoniumnitrit macht nachstehender Versuch anschaulich, Fig. 138.

In dem Becherglase befindet sich Ammoniakliquor und über demselben in passender Weise befestigt eine nicht zu dicke (etwa $1/2$ mm) Platinspirale, die man vorher erhitzt hatte. Hierauf erwärmt man den Ammoniakliquor gelinde und lässt einen raschen Sauerstoffgasstrom hindurchziehen. Die Berührung mit der Platinspirale veranlasst eine langsame Verbrennung des Ammoniaks, wobei die Platinspirale ins Glühen kommt und sich das Becherglas mit weissen Nebeln von Ammoniumnitrit erfüllt. Wird der Versuch länger fortgesetzt, so treten rothe Dämpfe von NO_2 und N_2O_3 auf.

Zersetzung des Ammoniaks durch Kalium.

Die Zersetzung des Ammoniaks durch Kalium unter Freiwerden des Wasserstoffs und Bildung von Kaliumnitrid bewirkt man am einfachsten, indem man an dem Gasentwickelungsapparate, Fig. 130, statt der Gasleitungsröhre eine Kugelröhre anfügt, in welcher sich ein Stückchen wohl abgetrocknetes Kalium befindet. Ist durch den Ammoniakgasstrom Alles mit Ammoniak gefüllt und erhitzt man das Kalium unter fortwährendem Zuleiten von Ammoniakgas zum Schmelzen, so überzieht es sich mit einer braungrünen Kruste, während Wasserstoffgas entweicht, welches, an der Mündung der Röhre angezündet, fortbrennt. Das Experiment wird auch durch Fig. 74 versinnlicht.

Darstellung des Chlorstickstoffs.

Um Chlorstickstoff darzustellen, füllt man eine Glasglocke mit einer nicht ganz gesättigten Lösung von reinem Salmiak an, stülpt sie dann in eine mit derselben Flüssigkeit gefüllte Schale um und leitet hierauf in die Glocke einen langsamen Strom von Chlorgas. Die Flüssigkeit färbt sich bald gelblich und es bilden sich ölige Tropfen, die zu Boden sinken: Chlorstickstoff. Viel sicherer ist folgende Methode:

Fig. 139.



Man löst 30 g reinen, namentlich von brenzlichem Oele freien Salmiak in wenig siedendem Wasser auf, filtrirt die Lösung und verdünnt sie mit destillirtem Wasser bis zu $1\frac{1}{2}$ kg. In diese auf $+ 32^0$ erwärmte, in eine Schale gegossene Lösung wird eine mit Chlorgas gefüllte Flasche von der in Fig. 139 abgebildeten Form umgekehrt hineingestellt, indem man den Hals der Flasche durch den Ring eines Stativs steckt; hierauf stellt man unter den Hals der Flasche und in die grössere Schale ein kleines Porcellanschälchen. Das Chlorgas wird absorbirt und es bildet sich Chlorstickstoff, der in grossen Tropfen zu Boden sinkt und sich im Schälchen ansammelt. Hat sich eine kleine Menge davon angesammelt, so nimmt man es weg, ohne an die Flasche zu stossen. Es ist durchaus nöthig, eine Flasche oder einen Glaskolben von der abgebildeten Form zu wählen; denn nimmt man einen gewöhnlichen Kolben mit unter scharfem Winkel einspringendem Halse, so gelangt ein Theil des Chlorstickstoffs gar nicht in das Porcellanschälchen, sondern bleibt auf der Einbuchtung der Flasche liegen. Den ganzen Apparat versinnlicht Fig. 139.

Niemand möge versuchen, Chlorstickstoff darzustellen, der nicht im Besitze eines wohleingerichteten Laboratoriums und derjenigen Apparate ist, durch die man sich vor den Wirkungen einer Explosion schützen kann. Um die überaus grosse Gefährlichkeit des Chlorstickstoffs darzuthun, genügt es zu bemerken, dass Dulong die Ehre, ihn entdeckt zu haben, mit dem Verlust eines Auges und mehrerer Finger bezahlen musste. — Die unabweislichen Vorsichtsmaassregeln sind folgende: Man umgebe den Apparat mit einem Draht- oder Pappschirme, nähere sich demselben nur, das Gesicht mit einer Maske und die Hände mit dicken Handschuhen bedeckt. Man hüte sich, die Flasche, um das Herabfallen der Tropfen zu beschleunigen, zu bewegen, denn dies ist eine der häufigsten Veranlassungen der Explosion; endlich nehme man alles Experimentiren damit nur in geeigneten Räumen vor.

Die Eigenschaft des Chlorstickstoffs, sich unter Wasser allmählich zu zersetzen, giebt ein Mittel an die Hand, um sich vor seinen Wirkungen, wenn sich derselbe bei einer chemischen Operation zufällig gebildet haben sollte, zu schützen. Man verschliesst nämlich in einem solchen Falle das Zimmer, in welchem sich der Apparat befindet, und betritt es erst wieder nach einigen Tagen.

Experimente mit Chlorstickstoff.

Das einfachste und wenigst gefährliche Experiment, um von der Kraft der Explosion des Chlorstickstoffs einen Begriff zu geben, besteht darin, einen Tropfen desselben von etwas Löschpapier aufsaugen zu lassen und dieses dann schnell einer Flamme zu nähern, wobei ein stärkerer Knall als der eines Büchsenschusses erfolgt.

Um die gewaltsamen Wirkungen desselben zu zeigen, legt man auf eine sorgfältig getrocknete Theetasse etwas mit Wasser bedeckten Chlorstickstoff, stellt die Tasse auf ein loses Brett auf den Boden, und bringt hierauf den Chlorstickstoff dadurch zum Explodiren, dass man ihn mit einem heissen Eisen oder einem in Baumöl getauchten Stocke berührt. Das Wasser wird umhergeschleudert und das Stück der Tasse, auf welchem der Chlorstickstoff lag, tief in das Brett geschlagen.

Auf eine gefahrlose Weise erläutert man in nachstehender Art Bildung und Eigenschaften des Chlorstickstoffs, Fig. 140.

Fig. 140.



Die etwa 500 g Wasser haltende Glasschale *A* füllt man mit einer bei 28° gesättigten Salmiaklösung und stellt den unten mit Blase oder Pergamentpapier verschlossenen, oben offenen, ebenfalls mit Salmiaklösung gefüllten Glascylinder *B* hinein. Man giesst dann auf die Salmiaksolution im Glascylinder eine etwa 2 mm dicke Schicht von Terpentinöl und senkt den in einen Platinblechstreifen *a* von etwa 13 bis 26 mm Länge endigenden positiven Pol einer aus etwa sechs Elementen bestehenden kräftigen Batterie in die Salmiaklösung im Cylinder *B*, während der eben so beschaffene negative Pol *b* $2\frac{1}{2}$ bis 5 cm unterhalb der Blase und in schräger Lage in die Glasschale eingebracht wird. Sowie die Kette geschlossen ist, entwickeln sich am Pole *a* kleine gelbliche Tröpfchen von Chlorstickstoff, die zum Theil an das Niveau der Salmiaklösung emporsteigen und sich sogleich, wie sie mit dem Terpentinöl in Berührung kommen, unter schwacher Verpuffung zersetzen, so dass man Entstehung und Zersetzung des Chlorstickstoffs auf diese Weise erläutern kann. Es ist rathsam, nach Unterbrechung des Stromes den Apparat ein paar Tage sich selbst zu überlassen und erst dann aus einander zu nehmen, da an den Elektroden gern Bläschen von Chlorstickstoff adhäriren und welche, wenn vor ihrer Zersetzung der Apparat aus einander genommen wird, explodiren und denselben zertrümmern können.

Darstellung von Jodstickstoff.

Da der Jodstickstoff, obgleich in hohem Grade explosiv, doch nicht mit den furchtbaren Wirkungen explodirt wie der Chlorstickstoff, und da man auch bei seiner Bereitung die Menge des zu erzielenden Präparates viel leichter bemessen kann, so eignet sich derselbe besser als der Chlorstickstoff zur Erläuterung der Explosivität mancher Verbindungen. Man verfährt dabei wie folgt: Man pulvert Jod sehr fein und giebt kleine Mengen desselben auf eine Anzahl Uhrgläser (auf jedes Uhrglas etwa 0,1 g), auf welchen man es mit concentrirtem Ammoniakliquor übergiesst. Nach etwa $\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung bringt man den gebildeten Jodstickstoff auf kleine Filter, wäscht ihn mit wenig destillirtem

Wasser aus, lässt gut abtropfen und zerreisst die noch feuchten Filter in meh rere Stücke, damit nicht die ganze darin enthaltende Substanz auf einma explodirt. Man lässt hierauf die Filterstückchen während der Vorlesung au Backsteinen oder Gypsplatten trocknen, wo dann die Explosion gewöhnlich vo selbst erfolgt; noch sicherer, wenn man das getrocknete Präparat mit einer Holzstabe etwas reibt.

Phosphor.

Symbol P. Atomgewicht P = 31 (genauer 30,96). Volumgewicht des Dampfe bei 1040° C. (Wasserstoff = 1): 62. Volumgewicht des Dampfes (atmosph Luft = 1): 4,294. Moleculargewicht: P_4 = 124. Volumgewicht des starre gewöhnlichen Phosphors: 1,826; des rothen: 2,10 (Wasser = 1). Drei- un fünfwerthig.

Allotropie desselben.

Eigenschaften. Der Phosphor kann unter gewissen Umstände eine so durchgreifende Verschiedenheit seiner Eigenschaften zeigen, wi sie auffallender oft kaum Körper von verschiedener Natur, also ver schiedene Elemente, darbieten. Nur aus der vollkommenen Identität de Verbindungen, welche diese Modificationen bilden, ergiebt sich, das denselben ein und dasselbe Element, nämlich Phosphor, zu Grunde lieg Wie schon hervorgehoben (S. 104), nennt man Elemente von solchen Verhalten allotrope. — Wenn daher die Eigenschaften des Phosphor geschildert werden sollen, so müssen die allotropischen Modificatione desselben, vor Allem der gewöhnliche Phosphor und der roth oder sogenannte amorphe Phosphor, aus einander gehalten werden

Eigenschaften des gewöhnlichen Phosphors.

A. Gewöhnlicher Phosphor. Bei mittlerer Temperatur stell derselbe einen nahezu farblosen bis schwach gelblichen, durchscheinen den, wachsglänzenden und unangenehm knoblauchähnlich riechenden starren Körper von der Consistenz des Wachses dar, der sich auch wi dieses mit dem Messer schneiden lässt. In der Kälte dagegen ist e spröde. Wird er unter Wasser bis auf + 44° erwärmt, so schmilzt e zu einer farblosen, das Licht stark brechenden Flüssigkeit, die in de Kälte wieder erstarrt; bis auf etwa 290° in einer Retorte, bei Luft abschluss oder in einer sauerstofffreien Atmosphäre erhitzt, siedet er un verwandelt sich in einen farblosen Dampf. Ungeachtet seines hohe Siedepunktes geht er aber beim Destilliren mit Wasser mit den Wasser dämpfen dampfförmig über. Wird er dagegen bei Luftzutritt nur au etwa bis + 60° erwärmt, so entzündet er sich und verbrennt mit glän zend weisser Flamme zu Phosphorpentoxyd. Der gewöhnliche Phospho gehört überhaupt zu den am leichtesten entzündlichen Körpern, den zu seiner Entzündung genügt schon diejenige Wärmemenge, welch durch blosses Reiben auf einem rauhen Körper erzeugt wird; er kan weiter enztündet werden, wenn man auf die Oberfläche des unter Wasse geschmolzenen Sauerstoffgas leitet. Je feiner vertheilt er ist, dest

leichter entzündlich ist er und sehr fein zertheilter entzündet sich zuweilen von selbst ohne bemerkbare äussere Veranlassung. Dieser leichten Entzündlichkeit, sowie überhaupt seiner hohen Oxydationsfähigkeit wegen bewahrt man ihn stets unter Wasser, in welchem er unlöslich ist, auf. Auf der leichten Entzündlichkeit durch Reibung beruht seine Anwendung zu unseren Streichzündhölzchen.

Wenn man mit einer Phosphorstange an eine Mauer schreibt, so bleiben die Schriftzüge im Dunkeln eine Zeit lang leuchtend. Dieses Leuchten ist eine charakteristische Eigenschaft des Phosphors, der er auch seinen Namen verdankt (φῶς Licht, φόρος Träger) und die Folge seiner Oxydation. Er oxydirt sich nämlich, an der Luft liegend, schon bei gewöhnlicher Temperatur, ist dabei stets von einem leuchtenden Rauche umgeben und nimmt fort und fort an Gewicht ab, bis er endlich verschwunden und in eine syrupähnliche, stark saure Flüssigkeit: ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure, verwandelt ist. Diese Oxydation des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur nennt man wohl auch seine langsame Verbrennung. Die Natur des Rauches, der den bei mittlerer Temperatur sich oxydirenden Phosphor umgiebt, ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt.

Wenn Phosphor in Stücken, zur Hälfte mit etwas Wasser bedeckt, mehrere Stunden lang in grossen, lufthaltenden Flaschen bei mittlerer Temperatur liegen gelassen wird, so erlangt die in den Flaschen enthaltene Luft dadurch sehr merkwürdige Eigenschaften, namentlich einen eigenthümlichen Geruch — der nicht von Phosphor und seinen Oxydationsproducten herrührt —, und sehr energische, oxydirende Fähigkeiten; die Luft wird dadurch ozonisirt (s. Ozon, S. 105, 108).

Schmilzt man Phosphor mit Schwefel unter Wasser zusammen, so bildet sich eine flüssige Verbindung von Schwefel und Phosphor, welche den überschüssigen Phosphor auflöst, der sich beim Erkalten in Krystallen ausscheidet. Auch aus seinen Lösungsmitteln scheidet sich der Phosphor bei langsamer Verdunstung derselben in Krystallen ab. Die Grundform der Phosphorkrystalle ist das Rhombendodekaëder. In einer luftleer gemachten, dann zugeschmolzenen Glasröhre im Dunkeln aufbewahrt, wird der Phosphor gleichfalls allmählich in farblose, durchsichtige, demantglänzende, stark lichtbrechende Krystalle verwandelt, die auch dem tesseralen Systeme angehören.

In Wasser ist er so gut wie unlöslich; dagegen löst er sich, wenngleich schwierig, in Alkohol, Aether und fetten Oelen, reichlicher in ätherischen Oelen und Benzol, ferner in Phosphorchlorür und Chlorschwefel; in reichlichster Menge ist er in Schwefelkohlenstoff löslich. Lässt man die Lösung in letzterem Vehikel auf Papier verdunsten, so fängt der nach dem Verdunsten im Papier zurückbleibende, ausserordentlich fein vertheilte Phosphor von selbst Feuer und verbrennt zu Phosphorsäure.

Salpetersäure und Königswasser lösen ihn in der Wärme auf, inde sie ihn zu Phosphorsäure oxydiren. Chlor und Brom verbinden si damit unter Feuererscheinung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden gekocht, geht in Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorige Säure über. De Kerne der Wasserstoffgasflamme ertheilt er eine schöne, smaragdgrü Färbung (sehr empfindliches Mittel zur Erkennung des Phosphors).

Der gewöhnliche Phosphor ist ein sehr heftig wirkendes Gift.

Moleculargewicht.

Wie schon oben bemerkt wurde, verwandelt sich der Phosphor b 290° in einen farblosen Dampf. Dieser Dampf hat das specifische G wicht 4,326. Diese Zahl berechtigt, das Moleculargewicht zu 123, anzunehmen. Nun ist das Atomgewicht des Phosphors = 30,9 $\frac{123,84}{30,96} = 4$. Daraus geht hervor, dass das Molecül des Phosphors eine Verbindung von vier Phosphoratomen anzusehen ist. Währe wir bei den bisher betrachteten Elementen in der Raumeinheit *n* Molecü von der Formel A_2 (also O_2, H_2, Cl_2 etc.) annahmen, so müssen wir dem gleichen Volumen Phosphordampf, gleiche physikalische Bedingu gen vorausgesetzt, *n* Molecüle Phosphor von der Formel P_4 annehmen.

Eigenschaften des amorphen Phosphors.

B. Rother amorpher Phosphor. Wenn gewöhnlicher Pho phor längere Zeit dem Lichte unter Wasser ausgesetzt bleibt, so wir er undurchsichtig, an der Oberfläche gelb, röthlich und endlich rei roth. Eine ähnliche Veränderung erleidet er, wenn man ihn in eine sauerstofffreien Atmosphäre längere Zeit bei einer, seinem Siedepunkt nahen Temperatur von ungefähr 250° erhält, oder in vollkomme trockenen, luftleer gemachten, zugeschmolzenen Röhren über + 300 erhitzt. Er verwandelt sich dadurch nämlich in eine allotropisch Modification, den sogenannten rothen Phosphor, welche mit de gewöhnlichen kaum mehr Uebereinstimmung zeigt, wie zwei dem Wese nach verschiedene Körper.

Der rothe Phosphor stellt ein tief roth gefärbtes, amorphes, zuweile auch wohl krystallinisches Pulver dar, ist vollkommen geruchlos, kan bis auf 250° erhitzt werden, ohne zu schmelzen, besitzt ein etwa höheres Volumgewicht (2,106) als der gewöhnliche, aber eine geringe specifische Wärme, leuchtet nicht im Dunkeln, entzündet sich nich durch Reiben, verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Lu nicht, ist überhaupt viel weniger entzündlich, indem er bis auf + 200 an der Luft erhitzt werden muss, um sich zu entzünden, ist unlöslic in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors, namentlich i Schwefelkohlenstoff und nicht giftig. Beim Zusammenreiben mit ve schiedenen Metalloxyden und Superoxyden dagegen entzündet er sic mehr oder minder leicht und verbrennt mit oder ohne Explosion.

Wird der rothe Phosphor in einer Atmosphäre von Kohlensäure a + 260° erhitzt, so verwandelt er sich ohne Gewichtsveränderung wiede in gewöhnlichen.

Der rothe Phosphor kann auch durch chemische Einwirkung erhalten werden. Erwärmt man gewöhnlichen Phosphor ganz gelinde und fügt eine Spur von Jod hinzu, so findet Feuererscheinung statt, indem sich eine der zugefügten Menge Jod entsprechende Menge Jodphosphor bildet, während der Rest des Phosphors sich in die rothe Modification verwandelt.

Schwarzer metallische: Phosphor.

C. Eine dritte allotropische Modification ist der schwarze metallische Phosphor. Man erhält diesen durch anhaltendes Erhitzen von rothem Phosphor auf 360° in zugeschmolzenen Röhren oder, indem man gewöhnlichen Phosphor mit Blei in luftleer gemachten und zugeschmolzenen Röhren längere Zeit bei mässiger Rothgluth erhitzt. Das geschmolzene Blei löst bei dieser Temperatur etwas Phosphor auf und scheidet ihn beim Erkalten in stark metallglänzenden, schwarzen Krystallen, welche dem hexagonalen Systeme angehören, aus; sie besitzen ein specifisches Gewicht von 2,34.

Manche Chemiker unterscheiden noch eine andere schwarze Modification, welche man zuweilen erhält, wenn gewöhnlicher geschmolzener Phosphor plötzlich in eiskaltes Wasser gegossen wird. Indess ist die Natur dieser Modification, vorausgesetzt, dass sie als eine besondere aufzufassen sei, noch nicht genügend studirt. — Durch längere Einwirkung von Ammoniak wird der gewöhnliche Phosphor ebenfalls schwarz und spröde.

Vorkommen.

Vorkommen. Die grosse Affinität des Phosphors zu Sauerstoff schliesst sein Auftreten im freien Zustande aus; dagegen findet er sich in Verbindung mit anderen Elementen in Form phosphorsaurer Salze sehr verbreitet in der Natur; besonders reichlich treten diese im thierischen Organismus auf, in welchem die Knochen zu $^2/_3$ aus phosphorsauren Salzen bestehen. Ferner ist Phosphor in gewissen Eiweisskörpern, die einen wesentlichen Bestandtheil der Gehirn- und Nervensubstanz ausmachen, enthalten.

Darstellung.

Darstellung. Der gewöhnliche Phosphor wird im Grossen fabrikmässig dargestellt und zwar benutzt man dazu weiss gebrannte Knochen. Durch das Brennen werden die in den Knochen enthaltenen organischen Substanzen zerstört und was zurückbleibt, die sogenannte Knochenasche, ist nur noch ein Gemenge von phosphorsaurem und etwas kohlensaurem Kalk. Diese Knochenasche wird nun mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Dadurch tritt ein Theil des darin enthaltenen Kalkes an die Schwefelsäure und bildet damit schwefelsauren Kalk, der sich in Folge seiner schweren Löslichkeit abscheidet; die Phosphorsäure bleibt mit einem anderen Theile des Kalkes in Verbindung und bildet damit sauren phosphorsauren Kalk, welcher in Lösung geht. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{Ca_3(PO_4)_2}_{\text{dreibasisch phosphors. Kalk (Tricalciumphosphat)}} + 2H_2SO_4 = \underbrace{2CaSO_4}_{\text{schwefelsaurer Kalk}} + \underbrace{CaH_4(PO_4)}_{\text{saurer phosph Kalk (Monocalc phosphat).}}$$

Die Lösung des sauren phosphorsauren Kalkes wird von dem geschiedenen schwefelsauren Kalk durch Abgiessen und Abpre getrennt, hierauf zur Syrupsdicke eingedampft und mit Kohlenpu vermengt. Die erhaltene Masse wird noch weiter erhitzt, fast tro in steinzeugene oder feuerfeste Retorten von Thon gebracht, die e heftigen Weissglühhitze ausgesetzt werden. Der Process, welcher hie stattfindet, ist ziemlich complicirter Art, aber um das Wesen desse zu verstehen, genügt es zu wissen, dass es ein Reductionsprocess durch die Kohle wird der Phosphorsäure Sauerstoff entzogen, die d Kohlenoxyd bildet, während der Phosphor in Freiheit gesetzt wird als Phosphordampf in mit Wasser gefüllten Vorlagen verdichtet aufgefangen wird.

Um uns den Einblick in diesen Reductionsprocess möglichst vereinfachen, sehen wir davon ab, dass die Phosphorsäure noch an I und Wasserstoff gebunden ist und nehmen an, sie sei als Anhydrid handen; dann ist es uns möglich, den Vorgang durch folgende einf Gleichung zu interpretiren:

$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO.$$

Hierbei muss man aber im Auge behalten, dass diese Deutung eine schematische ist. Denn durch Glühen von Phosphorsäureanhydrid von freier Phosphorsäure mit Kohle wird kein Phosphor erhalten ist durchaus nothwendig, dass in der letzteren ein Theil ihres Wa stoffs durch Calcium vertreten, d. h. dass sie als saurer phosphorsa Kalk vorhanden sei. Der Grund hiervon liegt wahrscheinlich d dass das Anhydrid sowohl wie die Phosphorsäure schon unterhalb Temperatur, bei welcher die Kohle ihre reducirenden Wirkungen au flüchtig werden.

Der auf diese Weise erhaltene Phosphor wird durch Umschme gereinigt und dann in Stangenform gebracht.

Anwendung.

Anwendung. Der gewöhnliche Phosphor findet hauptsäc zur Bereitung der Streichzündhölzchen und als Rattengift Anwend ferner zur Darstellung der Phosphorverbindungen. Zur Darstel mancher der letzteren, wie der Schwefel-, der Jod- und Bromverbin gen des Phosphors und gewisser organischer Verbindungen desse endlich zur Fabrikation der schwedischen Streichzündhölzchen wird rothe Phosphor benutzt.

Als Medicament wird der Phosphor selten angewendet; Knochenerweichung, überhaupt bei schwacher Entwickelung des Knoc systemes, soll er gute Dienste leisten. Auch gegen hartnäckige Chl ist er in Verbindung mit Eisen angewendet worden. In toxicologis

Beziehung ist es wichtig, zu wissen, dass der Phosphor durchweg arsenikhaltig ist. Dieser Arsengehalt rührt von der Schwefelsäure her, welche zur Darstellung verwendet wird.

Geschichtliches. Der Phosphor wurde zuerst von Brand, einem Alchemisten in Hamburg, der sich mit der Herstellung eines Liquors, welcher Silber in Gold verwandeln sollte, beschäftigte, 1669 entdeckt. In Verfolg seiner unklaren Vorstellungen gerieth er auch auf den Einfall, Harn in grossen Quantitäten abzudampfen und den Rückstand, mit Sand vermischt, der Destillation zu unterwerfen; durch diesen Process wurden geringe Mengen Phosphor frei. Bald darauf stellten ihn auch Kunkel, Boyle und Hankwitz dar; letzterer betrieb die Darstellung in grösserem Maassstabe und versorgte allein die anderen Chemiker mit der theuren Substanz; eine Unze Phosphor ist damals in England mit $10\frac{1}{2}$, in Amsterdam mit 16 Ducaten bezahlt worden. Durch Gahn 1669 und Scheele 1771 wurde entdeckt, dass die Knochen phosphorsauren Kalk enthalten; letzterer gab 1775 eine Methode zur Darstellung des Phosphors daraus an, die dann von anderen Chemikern verbessert und vereinfacht wurde.

Geschichtliches.

Phosphor und Sauerstoff.

Oxyde des Phosphors und als solche darstellbar sind zwei bekannt, nämlich:

P_2O_3, Phosphortrioxyd,
P_2O_5, Phosphorpentoxyd.

Beide Oxyde haben den Charakter von Säureanhydriden und ihre Verbindungen mit Wasser bilden wohl charakterisirte Säuren. Ausserdem ist noch eine unterphosphorige Säure bekannt, deren Anhydrid aber nicht dargestellt ist. Wir beginnen mit dem directen Verbrennungsproducte des Phosphors.

Phosphorpentoxyd. Phosphorsäureanhydrid.

P_2O_5
Empirische Formel.

$$\left.\begin{matrix}\overset{v}{P}O_2\\ \overset{v}{P}O_2\end{matrix}\right\}O$$
Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 142. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 44,44, Sauerstoff 55,56.

Das Phosphorsäureanhydrid bildet eine weisse, schneeähnliche, flockig lockere Masse, welche sich leicht zusammenballen lässt, an der Luft begierig Wasser anzieht, dabei zu einer stark sauren Flüssigkeit zerfliesst und in Wasser geworfen ein Zischen verursacht, dem ähnlich, wie es rothglühendes Eisen, in Wasser getaucht, veranlasst; es findet

Eigenschaften.

also bei der chemischen Vereinigung des Phosphorsäureanhydrids mit Wasser eine beträchtliche Wärmeentwickelung statt. Es ist ziemlich leicht flüchtig und lässt sich schon bei der Hitze einer gewöhnlichen Gaslampe sublimiren.

Darstellung. Darstellung. Das Phosphorpentoxyd erhält man durch Verbrennung von Phosphor in vollkommen trockener atmosphärischer Luft. Das Anhydrid setzt sich dabei in weissen, schneeähnlichen Flocken am Boden und an den Wandungen des Gefässes ab und muss so rasch wie möglich mit einem Platinspatel gesammelt und in einer vollkommen trockenen Flasche aufbewahrt werden.

Phosphortrioxyd. Phosphorigsäureanhydrid.

P_2O_3
Empirische Formel.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\text{III}}{P}O \\ \overset{\text{III}}{P}O\end{matrix}\right\} O$$

Moleculargewicht = 110. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 56,37, Sauerstoff 43,63.

Das Phosphortrioxyd bildet eine weisse, sehr voluminöse, flockige, sublimirbare Masse von knoblauchartigem Geruch, welche aus der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und sich dabei so stark erhitzt, dass sie sich entzündet und zu Phosphorpentoxyd verbrennt. Man erhält das Phosphorigsäureanhydrid, indem man sorgfältig getrocknete atmosphärische Luft in sehr langsamem Strome über überschüssigen Phosphor leitet, welcher sehr gelinde erwärmt wird.

Säuren des Phosphors.

Von solchen sind bekannt:

H_3PO_4 = dreibasische Phosphorsäure,
$H_4P_2O_7$ = vierbasische Phosphorsäure oder Pyrophosphorsäure,
$H\ PO_3$ = einbasische Phosphorsäure oder Metaphosphorsäure,
H_3PO_3 = Phosphorige Säure,
H_3PO_2 = Unterphosphorige Säure.

Von diesen Säuren stehen die drei ersten sowohl unter sich als mit dem Phosphorpentoxyd in engem genetischem Zusammenhange. Durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus 1 Mol. der dreibasischen Phosphorsäure entsteht die einbasische Phosphorsäure:

$$H_3PO_4 - H_2O = HPO_3.$$

Durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. der dreibasischen Phosphorsäure entsteht die Pyrophosphorsäure:

$$2\,H_3PO_4 - H_2O = H_4P_2O_7.$$

Nicht minder einfach stellen sich diese Beziehungen dar, wenn man von dem Phosphorsäureanhydrid ausgeht. Verbindet sich je 1 Mol. des letzteren mit je 1 Mol. Wasser, so bilden sich 2 Mol. Metaphosphorsäure:

$$P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3.$$

Werden von je 1 Mol. Phosphorpentoxyd je 2 Mol. Wasser aufgenommen, so bildet sich 1 Mol. Pyrophosphorsäure:

$$P_2O_5 + 2\,H_2O = H_4P_2O_7.$$

Vereinigt sich je 1 Mol. des Phosphorsäureanhydrids mit je 3 Mol. Wasser, so bilden sich 2 Mol. der dreibasischen Phosphorsäure:

$$P_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,H_3PO_4.$$

In allen diesen Verbindungen fungirt der Phosphor als fünfwerthiges Element. Die rationelle Formel der dreibasischen Phosphorsäure, $\left.\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}\right\}\overset{v}{P}O$, drückt aus, dass derselben das dreiwerthige Radical $\overset{v}{P}O$ zu Grunde liegt, dessen drei Anziehungswerthe durch 3 At. Hydroxyl befriedigt sind. Die Pyrophosphorsäure enthält das Doppelradical $\left.\begin{matrix}\overset{v}{P}O\\\overset{v}{P}O\end{matrix}\right\}O$, dessen vier Anziehungswerthe durch 4 At. Hydroxyl gesättigt sind. Diese Vorstellung drücken wir durch die Formel: $\left.\begin{matrix}H_2O_2\\H_2O_2\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\overset{v}{P}O\\\overset{v}{P}O\end{matrix}\right\}O$ aus.

In der Metaphosphorsäure nehmen wir das einwerthige Radical $\overset{v}{P}O_2$ an, welches mit einem Atom Hydroxyl verbunden ist, also $HO\overset{v}{P}O_2$.

Die gewöhnliche Phosphorsäure enthält demnach drei Hydroxyle und ist dreibasisch, die Metaphosphorsäure ein Hydroxyl und erscheint demnach einbasisch, die Pyrophosphorsäure enthält vier Hydroxyle und ist vierbasisch.

In der phosphorigen Säure, H_3PO_3, sind ebenfalls drei Atome Wasserstoff enthalten, gleichwohl ist sie aber nicht, wie ihre empirische Formel erwarten liesse, dreibasisch, sondern entschieden zweibasisch. Wir müssen daraus schliessen, dass ihre drei Wasserstoffatome nicht die gleiche Function besitzen, da bei der Salzbildung nur zwei durch Metalle vertreten werden können, das dritte aber nicht. Da es nur der Hydroxylwasserstoff ist, der die Vertretbarkeit durch Metalle besitzt, so ist anzunehmen, dass ein Atom Wasserstoff der phosphorigen Säure unmittelbar, also ohne Vermittelung eines Sauerstoffatoms, mit dem Säureradical verbunden ist. Aus den angeführten und aus anderen, organischen Derivaten der phosphorigen Säure entlehnten Gründen nimmt man an, dass ein Atom Wasserstoff direct an den Phosphor gebunden ist und drückt die Constitution der phosphorigen Säure durch die Formel $\left.\begin{matrix}H\\H_2O_2\end{matrix}\right\}\overset{v}{P}O$ aus.

Tritt aus je zwei Molecülen der phosphorigen Säure sämmtlicher Wasserstoff in Form von Wasser aus, so resultirt Phosphorigsäureanhydrid:

$$2 H_3PO_3 - 3 H_2O = P_2O_3.$$

Ein ähnliches Verhältniss wie die phosphorige Säure bietet die unterphosphorige Säure, H_3PO_2, dar. Auch sie enthält drei Atome Wasserstoff; aber von diesen ist nur ein Atom durch Metalle ersetzbar: die Säure ist einbasisch; sie enthält demnach nur eine Hydroxylgruppe, während die zwei anderen Atome Wasserstoff direct mit dem Phosphor verbunden sind, was nachstehende rationelle Formel zum Ausdruck bringt:

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ HO \end{matrix}\right\} \overset{v}{P}O.$$

In allen diesen Verbindungen mit Ausnahme des Phosphorigsäureanhydrids, in welchen man ihn dreiwerthig annimmt, fungirt der Phosphor als fünfwerthiges Element.

Dreibasische Phosphorsäure.

H_3PO_4	$\left.\begin{matrix} HO \\ HO \\ HO \end{matrix}\right\} \overset{v}{P}O$
Empirische Formel.	Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 98. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 31,63, Sauerstoff 65,31, Wasserstoff 3,06.

Eigenschaften.

Die dreibasische Phosphorsäure hat im concentrirten Zustande Syrupconsistenz, mischt sich aber in allen Verhältnissen mit Wasser und bildet damit eine wasserklare, farblose, stark sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit, welche nur sehr geringe ätzende Eigenschaften besitzt. Sie ist ein gutes Lösungsmittel für phosphorsauren Kalk, aber nicht für Metalle und Metalloxyde, mit denen sie meist unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen giebt. Sie ist eine schwächere Säure wie Salpetersäure und Schwefelsäure; allein da sie weniger flüchtig ist als diese, so treibt sie dieselben in der Hitze aus ihren Verbindungen aus. Sie kann aus ihrer syrupdicken Lösung auch krystallisirt erhalten werden, und bildet dann vier- und sechsseitige geschobene Prismen. Wird ihrer Auflösung in Wasser so viel Wasser durch Abdampfen entzogen, dass der Rückstand genau die der Formel H_3PO_4 entsprechende Zusammensetzung hat, so erstarrt er beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Die dreibasische Phosphorsäure fällt Albumin nicht und giebt auch mit Chlorbaryum keinen Niederschlag. Salpetersaures Silber erzeugt in den Lösungen ihrer Salze einen zeisiggelben Niederschlag von dreibasischphosphorsaurem Silber.

Die dreibasische Phosphorsäure bildet drei Reihen von Salzen. In der ersten Reihe ist sämmtlicher Wasserstoff der Säure durch Metalle vertreten; sie umfasst die neutralen Salze oder die Trimetallphosphate. In der zweiten Reihe sind zwei Atome Wasserstoff durch eine gleichwerthige Anzahl von Metallatomen ersetzt. Diese Reihe wird von den einfach-sauren Salzen oder den Dimetallphosphaten gebildet. In der dritten Reihe ist nur ein Atom Wasserstoff durch ein Metallatom ersetzt; sie begreift die zweifach-sauren Salze oder die Monometallphosphate unter sich. Je nachdem das vertretende Metall ein- oder zweiwerthig ist, sind zur Salzbildung ein und zwei Molecüle Säure erforderlich. Folgende Beispiele werden die hier obwaltenden Zusammensetzungsverhältnisse erläutern.

Constitution und Nomenclatur der Salze.

1. Den neutralen Salzen oder Trimetallphosphaten gehören an:

$Na_3\,O_3\,P\,O$, neutrales phosphorsaures Natron oder Trinatriumphosphat.

$Ca_3\,O_6\,(P\,O)_2$, neutraler phosphorsaurer Kalk oder Tricalciumphosphat.

2. Einfach-saure Salze oder Dimetallphosphate sind:

$\begin{matrix}Na_2\\H\end{matrix}O_3\,P\,O$, einfach-saures phosphorsaures Natron oder Dinatriumphosphat.

$\begin{matrix}Ca\\H\end{matrix}O_3\,P\,O$, einfach-saurer phosphorsaurer Kalk oder Dicalciumphosphat.

3. Zweifach-saure oder Monometallphosphate sind:

$\begin{matrix}Na\\H_2\end{matrix}O_3\,P\,O$, zweifach-saures phosphorsaures Natron oder Mononatriumphosphat.

$\begin{matrix}Ca\\H_4\end{matrix}O_6\,(P\,O)_2$, zweifach-saurer phosphorsaurer Kalk oder Monocalciumphosphat.

Wird die Lösung der dreibasischen Phosphorsäure bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, so verändert sie sich nicht, wird aber dieser Syrup noch stärker erhitzt, so geht er in Pyrophosphorsäure über; geglüht verwandelt sich diese in Metaphosphorsäure; diese aber verflüchtigt sich in der Rothgluth als solche.

Darstellung.

Darstellung. Die dreibasische Phosphorsäure kann erhalten werden: 1. Durch Oxydation von Phosphorstücken mittelst Salpetersäure. Der Phosphor wird hierbei auf Kosten eines Theiles des Sauerstoffes der Salpetersäure oxydirt, wobei rothe Dämpfe von Stickstofftetroxyd entweichen. Die bei dieser Darstellung zu beobachtenden Regeln werden in dem experimentellen Theile angegeben werden. 2. Durch Zersetzung des Fünffach-Chlorphosphors mittelst Wasser; es bildet sich hierbei Chlorwasserstoff und Phosphorsäure:

$$P\,Cl_5 + 4\,H_2\,O = 5\,H\,Cl + H_3\,P\,O_4.$$

3. Aus Knochenasche durch Zerlegung mit Schwefelsäure. Die Knochenasche wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt; dadurch werden $^2/_3$ ihres Kalkes als schwefelsaurer Kalk oder Gyps ausgeschieden, während

zweifach-saurer phosphorsaurer Kalk gelöst wird. Aus dieser Lösung wird der Kalk durch kohlensaures Ammon gefällt, das entstandene phosphorsaure Ammon wird abgedampft und geglüht; das Ammoniak wird ausgetrieben und einbasische Phosphorsäure bleibt zurück. Dieselbe wird in Wasser aufgelöst, die Lösung wird gekocht und diese enthält dann die dreibasische Phosphorsäure; jedoch ist dieselbe immer mit etwas Ammonsalz verunreinigt.

Vorkommen. Vorkommen. Freie dreibasische Phosphorsäure kommt in der Natur nicht vor, dagegen sind ihre Salze in allen drei Naturreichen sehr verbreitet. Im Thierreiche enthalten die Knochen reichliche Mengen von dreibasisch phosphorsaurem Kalk, während die Säfte des thierischen Organismus, namentlich das Blut, einen grossen Reichthum von Alkaliphosphaten zeigen. Im Pflanzenreiche sind vorzugsweise die Samen der Leguminosen und Cerealien durch ihren Gehalt an phosphorsauren Salzen ausgezeichnet. Im Mineralreiche endlich sind phosphorsäurehaltige Mineralien sehr häufig, aber wenige derselben, wie der Apatit, Wawellit, Osteolith u. a. enthalten grössere Mengen von Phosphorsäure gebunden.

Anwendung. Anwendung. Die dreibasische Phosphorsäure ist die mildeste, die Verdauung am wenigsten belästigende Säure; sie wirkt, wie alle Säuren, antipyretisch und wird als kühlendes und durstlöschendes Mittel bei febrilen Zuständen gegeben. — Es ist darauf zu sehen, dass sie stets arsenfrei ist.

Vierbasische Phosphorsäure. Pyrophosphorsäure (Diphosphorsäure).

$$H_4P_2O_7 \qquad \qquad \left.\begin{array}{l} HO \\ HO \\ HO \\ HO \end{array}\right\} \left.\begin{array}{l} \overset{v}{P}O \\ \overset{v}{P}O \end{array}\right\} O$$

Empirische Formel. Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 178. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 34,83, Sauerstoff 62,93, Wasserstoff 2,24.

Eigenschaften. Die Pyrophosphorsäure stellt eine sehr saure, in Wasser leicht lösliche, syrupdicke Flüssigkeit dar, welche unter Umständen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Nach ihrer Formel erscheint die Säure, da sie vier Hydroxylatome enthält, vierbasisch und sollte demgemäss vier Reihen von Salzen liefern; es sind aber nur zwei Reihen von Salzen bekannt, solche mit vier und solche mit zwei Atomen Metall. In den neutralen Salzen sind die vier Atome Wasserstoff ganz, in den sauren zur Hälfte durch Metallatome ersetzt, die einfach- und dreifach-sauren Salze fehlen. Dies lässt auf eine Lücke in der Auffassung der Constitution der freien Säure schliessen. In ihren Auflösungen bewirkt Chlor-

baryum keinen Niederschlag, salpetersaures Silber erzeugt in den Salzen weisse Fällung von $Ag_4P_2O_7$; die freie Säure coagulirt Albuminlösungen nicht.

Die wässerige Lösung dieser Säure, auch die verdünnte, verändert sich durch Wasseraufnahme bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, beim Erhitzen aber nimmt sie noch ein Molecül Wasser auf und verwandelt sich in zwei Molecüle der dreibasischen Phosphorsäure:

$$H_4P_2O_7 + H_2O = 2H_3PO_4.$$

Analog verhalten sich die zweifach-sauren pyrophosphorsauren Salze, welche, mit überschüssiger Basis geschmolzen, sich in Salze der dreibasischen Phosphorsäure verwandeln.

Darstellung

Darstellung. Man erhält Pyrophosphorsäure durch vorsichtiges Erhitzen der dreibasischen Phosphorsäure bis zu 200 bis 300°; hierbei tritt aus je zwei Molecülen der dreibasischen Säure je ein Molecül Wasser aus und es resultirt je ein Molecül Pyrophosphorsäure (s. S. 281). Aus dem pyrophosphorsauren Natron erhält man sie, indem man durch Fällung mit Bleisalzen daraus pyrophosphorsaures Blei darstellt, und dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt:

$$Pb_2P_2O_7 + 2H_2S = 2PbS + H_4P_2O_7.$$

Einbasische Phosphorsäure. Metaphosphorsäure.

HPO_3	$HO\overset{v}{P}O_2$
Empirische Formel.	Rationelle Formel.

Moleculargewicht 80. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 38,75, Sauerstoff 60,00, Wasserstoff 1,25.

Eigenschaften.

Die einbasische Phosphorsäure, so wie sie gewöhnlich in den Handel kommt, bildet farblose, glasige oder eisähnliche, durchsichtige Massen, die, sich in Wasser lösend, einen rein sauren Geschmack und eine stark saure Reaction besitzen. In der Rothgluth verdampft dieselbe. Wegen ihrer eis- oder glasähnlichen Beschaffenheit wird sie wohl auch glasige Phosphorsäure (*Acidum phosphoricum glaciale*) genannt. Es scheint aber, als wenn diese Beschaffenheit der reinen Metaphosphorsäure nicht zukäme, sondern durch Verunreinigung mit geringen Mengen von Kalk, Magnesia oder Natron bedingt werde. Denn durch Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure bereitet, erhält man sie meist als dicken, auch beim Erhitzen bis zur Rothgluth und nachheriges Erkalten nicht erstarrenden, zähen, farblosen Syrup.

Die Auflösung der metaphosphorsauren Salze wird durch Chlorbaryum und salpetersaures Silber weiss gefällt, die Auflösung der Säure fällt Albuminlösungen. Die Metaphosphorsäure geht in wässeriger

Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Kochen rasch in die dreibasische Phosphorsäure über:

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4.$$

Darstellung.

Darstellung. Man erhitzt die durch Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure erhaltene dreibasische Phosphorsäure bis über 400° oder bis zur Rothgluth. Auch wenn man Phosphorpentoxyd in Wasser auflöst, bildet sich zuerst Metaphosphorsäure. Ihre Salze entstehen, wenn die zweifach-sauren Salze der dreibasischen Phosphorsäure stark erhitzt werden. So verwandelt sich das zweifach-saure phosphorsaure Natron beim Glühen in neutrales metaphosphorsaures Natron:

$$\left.\begin{matrix}Na\\H_2\end{matrix}\right\}O_3PO = NaOPO_2 + H_2O.$$

Beim Erhitzen der wässerigen Lösung dieses Salzes bildet sich wiederum das saure Salz der dreibasischen Phosphorsäure.

Phosphorige Säure.

H_3PO_3	$\left.\begin{matrix}H\\HO\\HO\end{matrix}\right\}\overset{v}{P}O$
Empirische Formel.	Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 82. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 87,81, Sauerstoff 58,53, Wasserstoff 3,66.

Eigenschaften.

Die phosphorige Säure bildet eine farblose, sehr saure Flüssigkeit, auch kann sie in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Bei stärkerem Erhitzen verliert sie kein Wasser, sondern setzt sich in dreibasische Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas um:

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + H_3P.$$

Die phosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel, indem sie grosse Neigung besitzt, sich zu dreibasischer Phosphorsäure zu oxydiren; daher scheidet sie, in wässeriger Lösung mit den Salzen des Quecksilbers, Silbers und ähnlicher Metalle erhitzt, die Metalle daraus ab. Auf den Organismus wirkt sie als Gift.

Von den drei Atomen Wasserstoff der phosphorigen Säure werden bei der Salzbildung nur zwei durch Metalle ersetzt; daraus schliessen wir, dass nur diese zwei Wasserstoffatome durch Vermittelung von zwei Sauerstoffatomen mit dem Radical der Säure in Verbindung stehen, das dritte unmittelbar mit dem Phosphor in Verbindung sei. Diese Vorstellung findet in der oben angegebenen rationellen Formel einen entsprechenden Ausdruck. Die Salze der phosphorigen Säure werden durch Erhitzen in pyrophosphorsaure Salze und Phosphorwasserstoff übergeführt.

Darstellung. Ganz analog der Zersetzung, welche der Fünffach-Chlorphosphor durch Wasser erleidet, ist die des Dreifach-Chlorphosphors mit Wasser; jener zerfällt geradeauf in dreibasische Phosphorsäure und Chlorwasserstoff und dieser in phosphorige Säure und Chlorwasserstoff:

Darstellung.

$$PCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_3.$$

Setzt man Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aus, so tritt eine langsame Verbrennung desselben ein, deren Product gleichfalls phosphorige Säure ist, die in Tropfen abfliesst und aufgesammelt werden kann.

Da die phosphorige Säure, wie bemerkt, beim Erhitzen in dreibasische Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas sich umsetzt, so kann sie gleichfalls zur Darstellung der dreibasischen Phosphorsäure dienen.

Unterphosphorige Säure.

H_3PO_2	$\left.\begin{matrix}H_2\\HO\end{matrix}\right\}\overset{v}{P}O$
Empirische Formel.	Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 66. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 46,97, Sauerstoff 48,48, Wasserstoff 4,85.

Die unterphosphorige Säure ist, wie man sie gewöhnlich erhält, eine sehr saure, farblose, syrupdicke Flüssigkeit. Durch Verdunsten dieser Flüssigkeit in einer Platinschale, wobei man schliesslich die Temperatur bis auf 130° steigert und hierauf in einem verschlossenen Glasgefässe unter 0° herabsetzt, verwandelt sie sich in eine weisse, aus grossen Krystallblättern bestehende Masse, die bei + 17,4° schmilzt und in einem jeden Verhältnisse in Wasser löslich ist. Beim Erhitzen zersetzt sie sich gleichfalls in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas:

Eigenschaften.

$$2H_3PO_2 = H_3PO_4 + H_3P.$$

Auch die unterphosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel, welches aus sehr vielen Metalllösungen regulinisches Metall ausscheidet, indem sie den Sauerstoff aufnimmt.

Obgleich die unterphosphorige Säure drei Atome Wasserstoff enthält, so ist sie doch nur einbasisch und liefert nur eine Reihe von Salzen mit einem Atom Metall. Dieses Verhalten erklärt sich, wenn man annimmt, dass sie nur ein Hydroxyl enthält, während die beiden anderen Wasserstoffatome unmittelbar mit dem Phosphor verbunden sind. Ihre Salze verwandeln sich bei Zutritt der Luft in die der dreibasischen Phosphorsäure. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff und hinterlassen ein Gemenge von meta- und pyro-

phosphorsaurem Salze, oder von metaphosphorsaurem Salze und Phosphormetall. Beim Kochen der wässerigen Lösung mit Kalihydrat entwickelt sich Wasserstoff und werden phosphorsaure Salze gebildet.

Darstellung.

Darstellung. Die unterphosphorige Säure erhält man durch Zerlegung des unterphosphorigsauren Baryts mit verdünnter Schwefelsäure. Wenn man Phosphor mit Kali, Kalk oder Baryt und Wasser kocht, so bildet sich ein unterphosphorigsaures Salz unter gleichzeitiger Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas.

Vorkommen.

Vorkommen. Phosphorige und unterphosphorige Säure, sowie ihre Salze, finden sich in der Natur nicht.

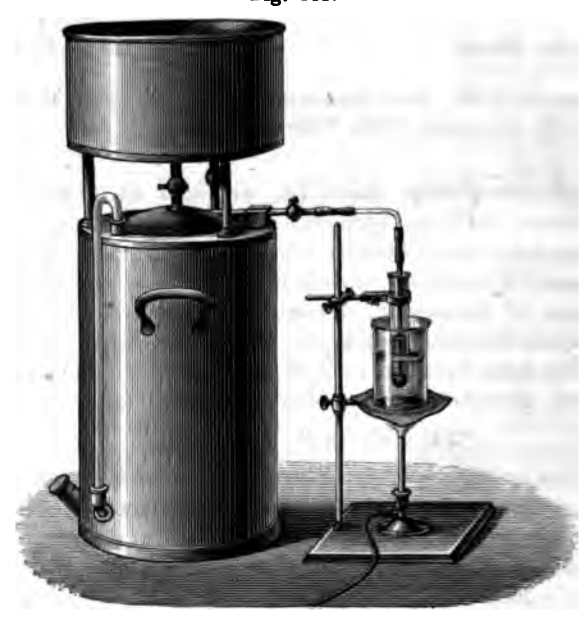
Chemische Technik und Experimente.

Experimente mit Phosphor.

Die Eigenschaften des Phosphors lassen sich durch folgende Experimente zweckmässig veranschaulichen:

1. Verbrennung des Phosphors wird so ausgeführt wie S. 54 beschrieben und in Fig. 17 veranschaulicht ist. 2. Entzündung des Phosphors durch Rei-

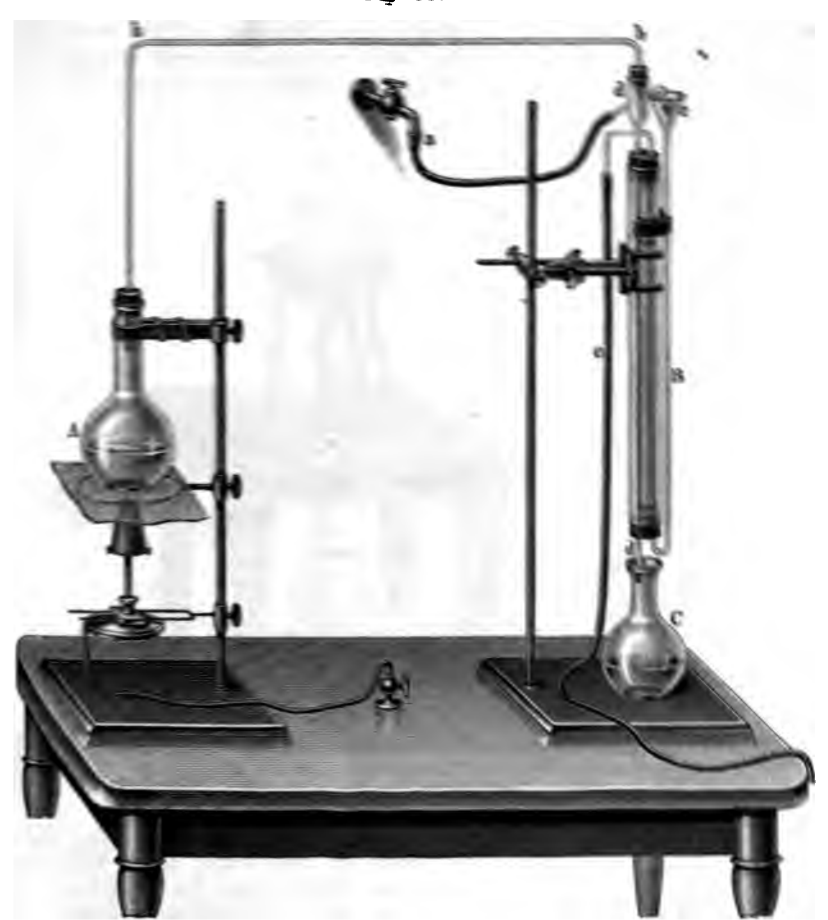
Fig. 141.



ben eines Stückchens desselben in einer unglasirten Reibschale. 3. Verbrennung unter Wasser durch Sauerstoffgas. Zu diesem Versuche bringt man etwas Phosphor in einen Reagenzcylinder, giebt heisses Wasser darauf und stellt den Cylinder, geeignet befestigt, Fig. 141, in ein Becherglas, welches gleichfalls heisses Wasser enthält. Hierauf leitet man aus einem Gasometer Sauerstoffgas zu dem Phosphor. Das untere Ende der Zuleitungsröhre besteht

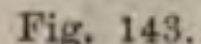
[illegible]

Fig. [illegible]



sen Lösungen Papierstreifen, welche man an der Luft trocknen lässt. Sowie das Lösungsmittel verdunstet ist, fangen die Streifen von selbst Feuer und verbrennen mit glänzendem Lichte. Wegen der grossen Feuergefährlichkeit empfiehlt es sich, diese Lösung nicht vorräthig zu halten, sondern kurz vor Anstellung des Experimentes zu bereiten. Selbstverständlich muss die Auflösung in einem gut zu verkorkenden Fläschchen vorgenommen werden. 6. Das Leuchten des Phosphors im Dunkeln ist eine Erscheinung, welche Jedem durch den

Gebrauch der gewöhnlichn Streichzündhölzchen genugsam bekannt ist. Man kann es jedoch sehr zweckmässig durch ein Experiment veranschaulichen, welches für die forensische Chemie von grosser Wichtigkeit ist, wenn es sich nämlich darum handelt, den Phosphor in organischen Gemengen, in Erbrochenem, Speisen u. dergl. bei Phosphorvergiftungen nachzuweisen. In den Glaskolben *A*, Fig. 142 (a. v. S.), bringt man Wasser und etwas Phosphor, verbindet ihn mit einer Gasleitungsröhre *b* und diese mit dem gläsernen Kühlrohre *dd*, welches durch den Boden des Glascylinders *B*, worin es durch einen Stopfen befestigt ist, hindurchgeht und in ein Gefäss *C*, welches als Vorlage dient, mündet. Man erwärmt hierauf den Kolben *A* zum Kochen seines Inhaltes, und lässt vermittelst des Schlauches kaltes Wasser in den Trichter *c* fliessen, dessen unteres Ende durch den Boden des Cylinders *B* tritt; es findet dadurch in letzterem eine auf-


Fig. 143.



steigende Strömung von kaltem Wasser statt, wodurch die in das Rohr *c* eintretenden Dämpfe abgekühlt werden. Das erwärmte Wasser fliesst durch das Rohr *e* ab. Da, wo die Dämpfe in den abgekühlten Theil des Kühlrohres einströmen, bemerkt man im Dunkeln fortwährend das deutlichste Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden Ring. Im Gefäss *C*, in welches das Destillat abfliesst, findet man unter Wasser Phosphorkügelchen. (Mitscherlich's Verfahren.)

Darstellung von amorphem Phosphor.

In der Retorte *A*, Fig. 143, befindet sich trockener Phosphor, an diese schliesst sich eine Gasleitungsröhre an, die unter rechtem Winkel gebogen ist und deren vertical absteigender Schenkel mindestens die Länge des Barometers besitzt. Diese Röhre taucht unter das in dem Cylinder *B* befindliche Quecksilber. Ist Alles so vorgerichtet, so leitet man durch den Tubulus der Retorte

so lange reines trockenes Kohlensäuregas ein, bis alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben und durch Kohlensäure ersetzt ist. Nun verschliesst man die Tubulatur der Retorte am besten durch einen soliden Kork. Das Einsetzen eines Thermometers, wie es die Abbildung andeutet, hat nur dann einen Zweck, wenn die Retorte so viel Phosphor enthält, dass die Thermometerkugel noch in denselben eintaucht. Aber eine solche Menge Phosphor während eines Vorlesungsversuches in Verarbeitung zu nehmen, wäre viel zu gewagt. Die Erhitzung nimmt man in einem Oelbade vor, dessen Temperatur auf 226° gebracht wird. Sehr bald nimmt der Phosphor eine carminrothe Färbung an, indem er sich zum Theil in amorphen Phosphor verwandelt.

Darstellung des Phosphorsäureanhydrids.

Zur **Darstellung des Phosphorsäureanhydrids** verwendet man entweder den Apparat Fig. 17 oder den in Fig. 144 abgebildeten. Man verbrennt den

Fig. 144.



Phosphor in dem grossen dreihalsigen Ballon *A*, der zuvor gut ausgetrocknet ist. Durch den die obere Tubulatur verschliessenden Stopfen geht ein weites Glasrohr *a*, welches an beiden Enden offen ist und an dessen unterem Ende mittelst Platindrahts eine kleine Porcellanschale *c* befestigt ist. Die Tubulatur bei *d* ist mit einem mit Bimsstein und Schwefelsäure gefüllten U-förmigen Trockenrohre *f*, die Tubulatur bei *g* endlich durch ein rechtwinkeliges Glasrohr von einiger Weite mit der wohl getrockneten Flasche *B* verbunden, welche durch das Rohr *kl* mit der Wasserluftpumpe oder einem Aspirator in Verbindung steht. Mittelst der letzteren Vorrichtung erzeugt man einen beständigen Luftstrom, der, bei *e* eintretend, in *f* vollkommen getrocknet wird und erst dann in den Ballon gelangt. Der wohl abgetrocknete Phosphor wird durch die Oeffnung des Rohres *a* eingetragen und mittelst eines erhitzten Drahtes entzündet, worauf die Oeffnung bei *a* durch einen Stopfen geschlossen wird. Indem man

ab und zu neue Stücken Phosphor einträgt, kann man grosse Mengen von Anhydrid gewinnen, das sich theils im Ballon *A*, theils aber in der Flasche *B* absetzt. Ein noch zweckmässigerer Apparat zur Darstellung von Phosphorsäureanhydrid in grösseren Mengen ist von Grabowsky, Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CXXXVI, Seite 119 beschrieben und dort auch abgebildet.

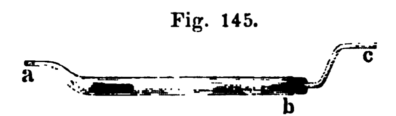
Darstellung der dreibasischen Phosphorsäure.

Um dreibasische Phosphorsäure darzustellen, übergiesst man in einer geräumigen tubulirten Retorte 1 Thl. Phosphor mit 10 bis 12 Thln. Salpetersäure von 1,2 Volumgewicht, legt eine Vorlage lose vor, die ebenfalls möglichst geräumig sein soll, und erwärmt gelinde mit der Vorsicht, dass der Inhalt der Retorte nicht ins Sieden kommt, während die Vorlage durch kaltes Wasser beständig stark abgekühlt wird. Hierzu kann man die in Fig. 114 abgebildete Vorrichtung benutzen. Ist die meiste Flüssigkeit überdestillirt und der Phosphor noch nicht vollständig gelöst, so giesst man das Destillat in die Retorte zurück und destillirt von Neuem. Ist aller Phosphor aufgelöst, so setzt man die Destillation fort, bis der Inhalt der Retorte syrupdick geworden ist, bringt denselben mit etwas rückständiger Salpetersäure in eine Platinschale und verdampft ihn so weit, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entweichen. Nachdem man sich durch Zutröpfeln von etwas Salpetersäure überzeugt hat, dass keine rothgelben Dämpfe mehr entstehen und demnach keine phosphorige Säure vorhanden ist, setzt man das Erhitzen so lange fort, bis weder durch den Geruch, noch durch einen mit Aetzammoniak befeuchteten Glasstab Salpetersäuredämpfe wahrgenommen werden können. Ungefährlicher verfährt man, wenn man statt des gewöhnlichen den allerdings bedeutend theureren amorphen Phosphor anwendet. Auch ist dieses Verfahren weniger zeitraubend, weil der amorphe Phosphor nicht, wie der gewöhnliche, schmilzt und so der angreifenden Säure eine weit grössere Oberfläche darbietet, wodurch der Process rascher verläuft. Auch kann man bei Anwendung des amorphen Phosphors Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke nehmen, was bei Verwendung von gelbem zu gefährlichen Explosionen Veranlassung geben würde. Um die Phosphorsäure von der fast stets darin enthaltenen arsenigen Säure (s. S. 279) zu befreien, muss sie noch mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, worüber in den Lehr- und Handbüchern der pharmaceutischen Chemie nachzusehen ist.

Darstellung der phosphorigen Säure.

Um Phosphorigsäureanhydrid darzustellen, bringt man ein Stück Phosphor in eine an dem Ende *a* zur feinen Spitze ausgezogene Glasröhre, Fig. 145, und verbindet das Ende *b* derselben mit der Wasserluftpumpe oder einem Aspirator. Erhitzt man hierauf den Phosphor und lässt das Wasser des Aspirators tropfenweise ausfliessen, oder setzt die Wasserluftpumpe vorsichtig in Gang, so dringt die Luft durch die Spitze *a* ein und verbindet sich mit dem Phosphor, wenn dieser im Ueberschuss vorhanden bleibt, zu Phosphorigsäureanhydrid, welches sich im oberen Theile der Röhre als Sublimat anlagert. Die bei *a* eintretende Luft tritt vorher durch ein Chlorcalciumrohr, wodurch sie getrocknet wird. An die Luft gebracht, entzündet sich das Phosphorigsäureanhydrid und verbrennt zu Phosphorsäure.

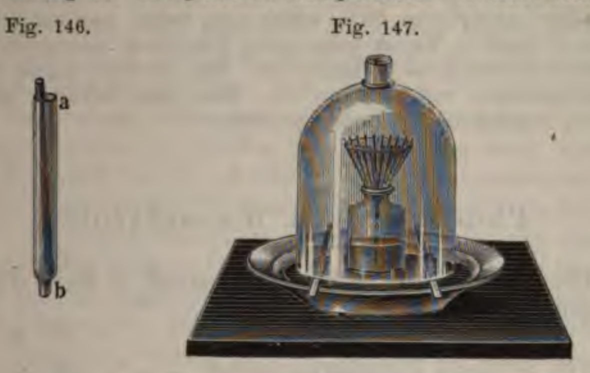
Fig. 145.



Um phosphorige Säure darzustellen, bringt man in eine Anzahl Glasröhren *a b*, Fig. 146, welche bei *b* zu einer feinen Spitze ausgezogen sind, Phosphorstangen, legt 12 bis 20 Stück derselben in einen Glastrichter, welcher auf einer Flasche, dessen Boden mit etwas Wasser bedeckt ist, sich befindet und stellt über das Ganze eine offene Glasglocke (Fig. 146 und 147).

Die durch die langsame Verbrennung des Phosphors gebildete phosphorige Säure tropft in die Flasche herab und löst sich in dem Wasser auf. Die Glaswände mässigen die Einwirkung des Sauerstoffs und verhüten die zu starke Erhitzung, beziehentlich Wärmeanhäufung, wodurch eine plötzliche Entzündung und Verbrennung des Phosphors zu Phosphorsäure bewirkt werden würde.

Fig. 146. Fig. 147.



Indess kann es doch vorkommen, dass sich die Phosphorstangen im geheizten Zimmer entzünden; man lasse deshalb die Vorrichtung nicht zu lange dort verweilen und stelle sie für gewöhnlich in den Keller.

Rascher erhält man phosphorige Säure durch Einwirkung von Chlor auf Phosphor bei Gegenwart von Wasser. Zu diesem Zwecke bringt man in ein

Fig. 148.



Standglas, Fig. 148, etwas Phosphor, giesst Wasser darauf, welches eine Temperatur von etwa 50° hat, damit der Phosphor schmilzt, und leitet Chlorgas ein. Das dabei entstehende Phosphorchlorür setzt sich mit dem Wasser sofort in phosphorige Säure und Salzsäure um. So dargestellte Säure enthält,

namentlich wenn Chlor im Ueberschusse eingeleitet wurde, meist etwas Phosphorsäure. Die Ausführung des Versuches erfordert übrigens Behutsamkeit; insbesondere ist es nothwendig, das Chlorgas in sehr langsamem Strome einzuleiten. Zur grösseren Sicherheit kann man das Standglas noch in ein zweites, grösseres Gefäss, welches gleichfalls heisses Wasser enthält, stellen.

Krystallisirte phosphorige Säure erhält man, indem man rectificirtes Phosphorchlorür so lange in Wasser unter guter Abkühlung eintröpfelt, bis Phosphorchlorür im Ueberschusse vorhanden ist. Man destillire hierauf im Wasserbade Phosphorchlorür und Salzsäure ab. Nach dem Erkalten erstarrt der Rückstand zu krystallisirter phosphoriger Säure.

Phosphor und Wasserstoff.

Der Phosphor verbindet sich mit Wasserstoff in drei Verhältnissen. Diese Verbindungen sind:

		P : H
HP_2	= Fester Phosphorwasserstoff . . .	62 : 1,
H_2P	= Flüssiger Phosphorwasserstoff . .	31 : 2,
H_3P	= Phosphorwasserstoffgas	31 : 3.

Phosphorwasserstoffgas.

H_3P.

Moleculargewicht = 34. Volumgewicht (Wasserstoff = 1): 17. Volumgewicht (atmosph. Luft = 1): 1,178. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 91,43, Wasserstoff 8,57.

Eigenschaften.

Der Phosphorwasserstoff ist ein farbloses Gas von stinkendem, dem fauler Fische ähnlichem, charakteristischem Geruche. Es ist entweder von selbst entzündlich oder es entzündet sich nicht von selbst. Das sogenannte selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, schon bei gewöhnlicher Temperatur, sowie es mit der Luft in Berührung kommt, sich zu entzünden und mit grossem Glanze zu Phosphorsäureanhydrid und Wasser zu verbrennen. Wenn das Gas in einzelnen Blasen aus Wasser an die Luft tritt, so erzeugen dieselben, indem sie verbrennen, einen dicken, weissen Rauch, der sehr regelmässige Ringe bildet, die sich langsam in die Luft erheben. In Wasser ist das Gas sehr wenig löslich, aber längere Zeit über Wasser oder Quecksilber aufbewahrt, erleidet es eine Veränderung, indem sich an den Gefässwänden ein brauner Absatz bildet, worauf das Gas seine Selbstentzündlichkeit verloren hat. — Das nicht selbstentzündliche Wasserstoffgas entzündet sich an der Luft von selbst zwar nicht, wohl aber schon, wenn es bis auf 100° erwärmt wird oder mit einem brennen-

den Körper in Berührung kommt. Seine übrigen Eigenschaften sind dieselben, wie die des selbstentzündlichen Gases.

Die Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases ist keine dem vollkommen reinen Gase zukommende Eigenschaft, sondern rührt nur davon her, dass dem Gase eine kleine Menge des flüssigen Phosphorwasserstoffs, H_2P, beigemengt ist, der die Fähigkeit besitzt, sich an der Luft von selbst zu entzünden, und auch anderen brennbaren Gasen, z. B. dem Wasserstoffe, Selbstentzündlichkeit zu verleihen. Wenn nun das selbstentzündliche Gas längere Zeit aufbewahrt wird, wird dieser Körper in Phosphor, der sich abscheidet, und in Phosphorwasserstoffgas von der Zusammensetzung H_3P zersetzt: $3H_2P = P + 2H_3P$; dadurch geht die Selbstentzündlichkeit verloren. Alle diejenigen Substanzen, welche den flüssigen Phosphorwasserstoff zersetzen, nehmen dem Gase daher auch die Selbstentzündlichkeit; dahin gehören unter anderen Aether und Terpentinöl. Wenn man aber dem nicht selbstentzündlichen Gase etwas salpetrige Säure oder Stickstofftetroxyd zumischt, so wird es wieder selbstentzündlich. Es ist wahrscheinlich, dass einem Theile des Gases H_3P ein Atom H entzogen und so der flüssige Phosphorwasserstoff gebildet werde, der sich als Dampf dem übrigen Gase beimengt und dasselbe entzündlich macht.

Mehrere Metalle, wie Kupfer, entziehen, in dem Gase erhitzt, demselben Phosphor; es bilden sich Phosphormetalle und der Wasserstoff wird frei. Auch Silberoxyd wird dadurch in Phosphorsilber verwandelt.

Das Phosphorwasserstoffgas besitzt weder saure noch basische Eigenschaften; jedoch besitzt es nicht nur nach seiner Zusammensetzung, sondern auch nach seinem Verhalten eine gewisse Uebereinstimmung mit dem Ammoniak, H_3N, und verbindet sich, wie dieses, mit dem Jodwasserstoff und Bromwasserstoff zu Phosphoniumjodid, H_4PJ, und Phosphoniumbromid, H_4PBr, Verbindungen, welche grosse Analogie mit den betreffenden Ammoniumverbindungen zeigen.

Vorkommen. Vorkommen. Es liegt keine Thatsache vor, woraus sich das Vorkommen des Phosphorwasserstoffgases in der Natur mit Bestimmtheit ergeben würde. Man hat angeführt, dass beim Faulen phosphorhaltiger Stoffe, so namentlich beim Faulen der Fische, Phosphorwasserstoffgas sich bilden könne, und hat damit die Sage von den Irrlichtern in Zusammenhang gebracht, ohne aber irgend welche Beweise zu liefern.

Bildung und Darstellung. Bildung und Darstellung. Das Phosphorwasserstoffgas bildet sich am leichtesten durch Erhitzung von Phosphor mit Kalk- und Barythydrat oder durch Kochen von Phosphor mit concentrirter Kalilauge. Wird letztere genommen, so lässt sich der Vorgang durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$4P + 3KOH + 3H_2O = H_3P + 3KH_2PO_2.$$

Auch durch Zersetzung von Phosphorcalcium mittelst Wasser erhält man selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Das nicht selbstent-

zündliche erhält man durch Erhitzen von phosphoriger und unterphosphoriger Säure, ferner bei Zersetzung des Phosphorcalciums durch Chlorwasserstoffsäure, endlich wenn man ein Gemisch von Phosphorkupfer und Cyankalium statt mit Wasser mit Weingeist behandelt. Das nach diesen Methoden dargestellte Gas enthält stets Wasserstoffgas beigemengt.

Völlig reines, nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas erhält man durch Zersetzung von Phosphoniumjodid, H_4PJ (s. dieses), durch Alkalien:

$$H_4PJ + KOH = H_3P + KJ + H_2O.$$

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Wenn man das Phosphorwasserstoffgas durch metallisches Kupfer bei Glühhitze zerlegt, so bildet sich Phosphorkupfer und Wasserstoff. Letzterer nimmt nun allein einen grösseren Raum ein, als vor der Zersetzung das Phosphorwasserstoffgas selbst. Sein Volumen beträgt $1\frac{1}{2}$ Vol. von 1 Vol. des Gases. Hieraus, sowie aus der Gewichtsanalyse des Gases, welche ergiebt, dass im Phosphorwasserstoffgase 31 (30,96) Gewichtstheile Phosphor mit drei Gewichtstheilen Wasserstoff verbunden sind, schliessen wir, dass in 1 Vol. desselben

	$1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff	1,5 Gewthle.
und	$\frac{1}{4}$ „ Phosphor	15,5 „
	1 Vol. H_3P	17 Gewthle.

enthalten sind, womit auch die durch den Versuch gefundenen Volumgewichte gut übereinstimmen. 2 Vol. des Gases entstehen demnach durch Vereinigung und Condensation von 3 Vol. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphordampf, oder, nur in ganzen Zahlen ausgedrückt, 4 Vol. des Gases entstehen durch Vereinigung und Condensation von 6 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Phosphordampf. Nur haben wir uns zu erinnern, dass, wenn wir in 1 Vol. Wasserstoff *n* Molecüle Wasserstoff von der Zusammensetzung H_2 annehmen, wir in 1 Vol. Phosphordampf, gleiche physikalische Bedingungen vorausgesetzt, gleichfalls *n* Molecüle Phosphor anzunehmen haben, aber von der Zusammensetzung P_4; dies geht aus dem Volumgewichte, welches der Phosphordampf besitzt, hervor (s. oben S. 276). Demnach werden die auffallenden Condensationsverhältnisse, welche wir bei der Bildung des Phosphorwasserstoffgases vorfinden, durch folgende Gleichung interpretirt:

$$\underbrace{n\,6\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}_{\substack{6\text{ Vol. Wasserst.}\\ =6\,n\text{ Mol. }H_2}} + \underbrace{n\,P_4}_{\substack{1\text{ Vol. Phosphor-}\\ \text{dampf}\\ =n\text{ Mol. }P_4}} = \underbrace{n\,4\,H_3P}_{\substack{4\text{ Vol. Phosphor-}\\ \text{wasserstoff}\\ =4\,n\text{ Mol. }H_3P.}}$$

Flüssiger Phosphorwasserstoff.

H_2P.

Moleculargewicht = 33. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 93,34, Wasserstoff 6,66.

Eigenschaften.

Dieser Phosphorwasserstoff bildet eine farblose, das Licht stark brechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei + 30 bis 40° sich, wie es scheint, unter theilweiser Zersetzung verflüchtigt; an die Luft gebracht, entzündet er sich schon von selbst bei gewöhnlicher Temperatur und verbrennt mit blendend weisser Flamme unter Verbreitung eines dicken, weissen Rauches. In Terpentinöl und Alkohol scheint er löslich zu sein, zersetzt sich aber dabei äusserst rasch.

Der flüssige Phosphorwasserstoff setzt sich sehr leicht von selbst, und unter dem Einflusse vieler anderer Körper, in festen Phosphorwasserstoff und Phosphorwasserstoffgas (nicht selbstentzündliches) um: $5 H_2P = HP_2 + 3 H_3P$. Alle Körper, welche dem Phosphorwasserstoffgase seine Selbstentzündlichkeit nehmen, zersetzen auch den flüssigen Phosphorwasserstoff. Wird derselbe auch nur in geringer Menge brennbaren Gasen beigemischt, so erlangen diese die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit.

Darstellung.

Darstellung. Flüssiger Phosphorwasserstoff bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium, sowie bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf H_3P. Die Darstellung aber ist eine sehr umständliche Operation. Die Zerlegung des Phosphorcalciums erfolgt nach beistehender Gleichung:

$$CaP + 2 H_2O = Ca(OH)_2 + H_2P.$$

Fester Phosphorwasserstoff.

HP_2.

Derselbe stellt frisch bereitet ein schön gelbes, flockiges, am Licht sich allmählich orange färbendes, geschmack- und geruchloses Pulver dar; es ist schwerer als Wasser, leuchtet im Dunkeln nicht und erhält sich in trockener Luft unzersetzt; auf 200° erhitzt oder mit dem Hammer geschlagen entzündet er sich. An feuchter Luft zersetzt er sich nach und nach, durch oxydirende Agentien rasch und zuweilen mit Explosion. In Wasser und Alkohol ist er unlöslich; unter diesen Flüssigkeiten dem Sonnenlichte ausgesetzt, oxydirt er sich allmählich unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Am leichtesten erhält man festen Phosphorwasserstoff durch Auflösen von Phosphorcalcium in warmer, concentrirter Salzsäure bei Abschluss der Luft. Wenn sich kein Gas mehr entwickelt, so wird der Rückstand mit kaltem Wasser ausgewaschen und rasch unter der Luftpumpe getrocknet. Auch auf andere Weise bildet er sich, so besonders durch Selbstzersetzung des entzündlichen Phosphorwasserstoffs unter dem Einflusse des Sonnenlichtes. — Seine Zusammensetzung ist nicht ganz sicher festgestellt.

Jodphosphonium.

Jodphosphonium. Hydrojodphosphorwasserstoff: $H_4PJ = H_3PHJ$. Es bildet farblose, durchsichtige, demantglänzende, quadratische Krystalle, die leicht sublimirbar sind und bei etwa 80° sieden. Es zersetzt sich mit Wasser in Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff, mit Alkalien in Jodalkalien und Phosphorwasserstoff. Es bildet sich durch directe Vereinigung von trockenem Phosphor- und Jodwasserstoff und bei Einwirkung von Phosphor auf Jod bei Gegenwart von wenig Wasser.

Phosphor und Stickstoff.

Es ist noch ungewiss, ob eine nur aus Stickstoff und Phosphor bestehende Verbindung existirt.

Die bisher für Phosphorstickstoff, PN_2, gehaltene Verbindung, ein weisses, lockeres, geschmack- und geruchloses, in Wasser unlösliches, in Rothgluth noch beständiges Pulver, scheint neueren Versuchen zufolge Wasserstoff zu enthalten und nach der Formel PN_2H zusammengesetzt zu sein. Sie hat den Namen Phospham erhalten.

Darstellung.

Man erhält diesen Körper durch Erhitzen von Fünffach-Schwefelphosphor mit überschüssigem Salmiak, ferner durch Einwirkung von Phosphorsulfid auf Salmiak, durch Erhitzen von amorphem Phosphor mit Schwefelblumen und Salmiak etc.

Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid entstehen übrigens noch mehrere andere Körper, welche aus Phosphor, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestehen, und die unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Phosphorsäure und Ammoniak sich umsetzen. Man hat diese Körper Phosphamide und Phosphaminsäuren genannt. Man kann sie als Diphosphorsäuren betrachten, in denen die Hydroxylatome theilweise durch H_2N (Amid) ersetzt sind.

Wir führen von derartigen Verbindungen an:

$$\left.\begin{matrix}NH_2\\(HO)_3\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}PO\\PO\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}(NH_2)_2\\(HO)_2\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}PO\\PO\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}(NH_2)_3\\HO\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}PO\\PO\end{matrix}\right\}O$$

Pyrophosphaminsäure — Pyrophosphodiaminsäure — Pyrophosphotriaminsäure.

Phosphor und Schwefel.

Phosphor verbindet sich mit dem Schwefel in mehreren Ver-
n. Diese Verbindungen bilden sich meist durch unmittelbare Ein-
dieser Stoffe; sie sind aber in der Regel noch leichter entzündlich
reine Phosphor und daher nur mit grosser Vorsicht zu handhaben.
ahrloser erhält man sie durch Zusammenschmelzen von Schwefel
rphem Phosphor in einer Atmosphäre von Kohlensäure.
bisher bekannten Verbindungen sind:

P_4S = Phosphorsulfuret,
P_2S = Phosphorsulfür,
P_2S_3 = Phosphorsulfid,
P_2S_5 = Phosphorpersulfid.

: Phosphorsulfuret. Es ist ein farbloses, an der Luft
les, bei 0° noch flüssiges Liquidum; bildet sich unmittelbar,
n unter Wasser ein Stück Phosphor auf einem Stücke Schwefel
sst. Es ist sehr entzündlich und kann nur in einer sauerstoff-
tmosphäre destillirt werden.

: Phosphorsulfür, ist ebenfalls eine sehr leicht entzünd-
issigkeit, die in einer sauerstofffreien Atmosphäre destillirt
ann. Es kann auch in einer festen rothen Modification erhalten

: Phosphorsulfid, ist ein blassgelber, leicht schmelz- und
arer Körper, der aus amorphem Phosphor und Schwefel dar-
vird. Er löst sich in Schwefelkohlenstoff und kann daraus
irt erhalten werden.

Phosphorpersulfid, ist gleichfalls ein blassgelber, kry-
er Körper. Er entsteht unter Feuererscheinung und heftiger
wenn ein Gemenge von Phosphor und Schwefel auf 100°
d. Bei Anwendung von amorphem Phosphor geht die Ver-
ne Explosion von statten.
liche Sulfide des Phosphors verbinden sich mit Schwefel-

Phosphor und Chlor.

bindet sich mit Chlor

horchlorür

Die Vereinigung des Phosphors mit dem Chlor erfolgt schon b gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung. Ist Phosphor i Ueberschusse vorhanden, so bildet sich erstere Verbindung; wird die mit überschüssigem Chlor behandelt, so bildet sich das Chlorid.

Phosphorchlorür. Dreifach-Chlorphosphor.

Moleculargewicht = 137,5. Volumgewicht des Dampfes (Wasserstoff = 1 68,75 berechnet; (atmosph. Luft = 1) berechnet: 4,764, gefunden 4,742. V lumgewicht des liquiden: 1,45 (Wasser = 1). Proc. Zusammensetzun Phosphor 22,5, Chlor 77,5.

Eigenschaften.

Der Dreifach-Chlorphosphor ist eine wasserklare, schwere, sta rauchende, weil an feuchter Luft sich zersetzende, und durchdringen riechende Flüssigkeit, die bei + 78° siedet und in Berührung mit Wass in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure zerfällt:

$$PCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_3.$$

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Phosphorchlorür, indem ma Chlorgas über in einer Retorte befindlichen, bis nahe zum Sieden erhitzt überschüssigen Phosphor leitet.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Aus der Gewichtsanalyse d Phosphorchlorürs und dem Volumgewichte des Dampfes desselben ergiebt si dass 1 Vol. des Dampfes

1/4 Vol. Phosphordampf	15,5	Gewthle.
1 1/2 „ Chlorgas	53,25	„
1 Vol. PCl_3	68,75	Gewthle.

enthält, oder es vereinigen sich 1/2 Vol. Phosphordampf und 3 Vol. Chlorg zu Phosphorchlorür oder 6 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Phosphordampf zu 4 V desselben. Genau dieselben Volumen- und Condensationsverhältnisse haben v beim Phosphorwasserstoffgase angetroffen; wir interpretiren deshalb die B dung des Phosphorchlorürs durch eine analoge Gleichung:

$$\underbrace{n\,6\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{6 Vol. Chlorgas}\\ = 6\,n\text{ Mol. }Cl_2}} + \underbrace{n\,P_4}_{\substack{\text{1 Vol. Phosphor-}\\ \text{dampf} = n\text{ Mol. }P_4}} = \underbrace{n\,4\,PCl_3}_{\substack{\text{4 Vol. Phosphor-}\\ \text{chlorür}\\ = 4\,n\text{ Mol. }PCl_3.}}$$

Phosphorchlorid. Fünffach-Chlorphosphor.

PCl_5.

Moleculargewicht = 208,5. Volumgewicht des Dampfes (in einer Atmosph von Chlor) 104,2. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 14,86, Chlor 85,14.

Eigenschaften.

Der Fünffach-Chlorphosphor bildet eine feste, weisse, krystallinisc Masse, welche, obgleich sie erst bei 148° siedet und bei derselben Te

peratur ungefähr schmilzt, sehr flüchtig ist. Mit Wasser zerfällt das Phosphorchlorid in Chlorwasserstoff und dreibasische Phosphorsäure:

$$PCl_5 + 4H_2O = 5HCl + H_3PO_4.$$

Der Fünffach-Chlorphosphor ist durch die Neigung ausgezeichnet, ein Atom Sauerstoff aufzunehmen und dagegen zwei Atome Cl, besonders an Säuren und ihre Anhydride, abzutreten. So entsteht, wie wir sahen, aus dem Schwefelsäureanhydrid durch Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor das Sulfurylchlorid, aus der Schwefelsäure und ebendemselben die Chlorsulfonsäure etc. (vergl. S. 207).

Volumverhältnisse.

Das Volumgewicht des Phosphorchloriddampfes giebt, nur bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur in einer Atmosphäre von Chlorgas oder Phosphorchlorür bestimmt, der Molecularformel PCl_5 entsprechende Zahlen; in höheren Temperaturen nimmt das Volumgewicht beständig ab, indem das Chlorid in Phosphorchlorür und Chlor zerfällt, eine Dissociation, welche bei 336° vollständig wird, so dass dann der Dampf ein Gemenge von PCl_3 und Cl_2 darstellt, welche beide sich aber beim Erkalten wieder zu Phosphorchlorid vereinigen.

Phosphoroxychlorid.

PCl_3O.

Moleculargewicht = 159,5. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 20,19, Chlor 69,38, Sauerstoff 10,43.

Eigenschaften.

Das Phosphoroxychlorid ist eine farblose, das Licht stark brechende, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit von stechendem, zum Husten reizendem Geruche von 1,7 Volumgewicht und + 110° Siedepunkt.

Bildung und Darstellung.

Diese Verbindung bildet sich durch allmähliche Zersetzung des Phosphorchlorids in schlecht verschlossenen Flaschen; auch ist es stets ein Reactionsproduct bei den unter Phosphorchlorid erwähnten Umsetzungen. Gewöhnlich erhält man es durch Destillation des durch Stehen an der Luft flüssig gewordenen und zersetzten Phosphorchlorids und gesondertes Auffangen des bei + 110° Uebergehenden. Sehr gut eignet sich zu seiner Darstellung die gewöhnliche krystallisirte Borsäure oder die Oxalsäure. Erstere geht dabei in Borsäureanhydrid über:

$$3PCl_5 + 2H_3BO_3 = 3PCl_3O + B_2O_3 + 6HCl;$$

letztere zerfällt in Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Die Verbindung kann aufgefasst werden als Phosphorchlorid, in welchem zwei Atome Chlor durch Sauerstoff vertreten sind. Jenem entspricht eine zweite Verbindung, in welcher zwei Atome Chlor durch Schwefel vertreten sind, nämlich das

Phosphorsulfochlorid, PCl_3S. Es ist eine bewegliche, an der Luft rauchende, bei 124° siedende, durchdringend riechende Flüssigkeit

von 1,63 Volumgewicht. Durch Wasser wird es allmählich in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt. Es wird durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Schwefelantimon erhalten:

$$3\,PCl_5 + Sb_2S_3 = 3\,PCl_3S + 2\,SbCl_3.$$

Phosphor und Brom.

Gegen Brom verhält sich der Phosphor ähnlich wie gegen Chlor. Die Vereinigung erfolgt jedoch mit noch grösserer Heftigkeit. Die Verbindungen haben analoge Eigenschaften und sind den Chlorverbindungen porportional zusammengesetzt. Nämlich:

		P		Br	O
PBr_3	= Phosphorbromür . .	31	:	240 (80.3)	
PBr_5	= Phosphorbromid . .	31	:	400 (80.5)	
PBr_3O	= Phosphoroxybromid	31	:	240 (80.3)	+ 16.

Das Phosphorbromür ist wie das Chlorür flüssig, das Phosphorbromid wie das Chlorid starr. Ueberhaupt ist die Analogie der Eigenschaften dieser Verbindungen so gross, wie jene der Elemente. Auch Phosphorsulfobromid, PBr_3S, ist dargestellt.

Phosphor und Jod.

Phosphor und Jod vereinigen sich leicht bei gewöhnlicher Temperatur unter so starker Wärmeentwickelung, dass bei Gegenwart von Luft der Phosphor sich entzünden kann.

Es scheinen die Verbindungen von folgender Zusammensetzung zu existiren:

		P		J
PJ_2	= Zweifach-Jodphosphor (Phosphorjodür) . .	31	:	254 (2.127)
PJ_3	= Dreifach-Jodphosphor (Phosphorjodid). .	31	:	381 (3.127)
PJ_5	= Fünffach-Jodphosphor (Phosphorperjodid) .	31	:	635 (5.127).

Rein dargestellt wurden bisher das Jodür und Jodid.

Der Zweifach-Jodphosphor bildet orangerothe, lange, biegsame Prismen, die bei 100° schmelzen und durch Wasser sogleich, analog den Chlorverbindungen des Phosphors, zersetzt werden. Sie müssen in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden. Man erhält ihn, indem man Phosphor in Schwefelkohlenstoff auflöst und Jod in den betreffenden Atomgewichtsverhältnissen hinzusetzt.

Dreifach-Jodphosphor ist eine dunkelrothe, krystallinische, etwas unter 55° schmelzende Masse; sie ist zerfliesslich, zersetzt sich in Wasser und ebenso in feuchter Luft unter Bildung von Jodwasserstoff

und phosphoriger Säure. Auch diese Verbindung wird durch Einwirkung von Jod auf in Schwefelkohlenstoff gelösten Phosphor erhalten.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases.

Die Darstellung des **selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases** liefert ein sehr glänzendes Vorlesungsexperiment. Ein kleines Kölbchen füllt man zu $^3/_4$ mit sehr concentrirter Kalilauge, weniger geeignet ist Kalkbrei, bringt ein paar Phosphorstückchen hinein und erwärmt gelinde im Sandbade. Das Gas entwickelt sich bald und man erkennt dies daraus, dass sich an der Mündung des Kolbens Flämmchen zeigen. Erst wenn diese auftreten, befestigt man an dem Kolben luftdicht eine ziemlich weite Gasleitungsröhre, die unter

Fig. 149.



das Wasser der pneumatischen Wanne taucht. Die Vorsichtsmaassregel, die Gasleitungsröhre erst dann luftdicht einzusetzen, wenn die atmosphärische Luft ausgetrieben ist, darf nicht versäumt werden, weil sonst im Kölbchen Explosionen eintreten können, die seine Zertrümmerung zur Folge haben würden. Wenn die Gasentwickelung in lebhaften Gang kommt, ist es selten zu vermeiden, dass wegen des Schäumens der Kalilauge diese zum Theil übersteigt und Phosphorpartikelchen mitführt, die möglicher Weise die Leitungsröhre verstopfen und so eine Explosion bewirken könnten. Man kann daher als Sperrflüssigkeit warmes Wasser anwenden, in welchem etwa mit übergerissener Phosphor sogleich schmilzt, wobei aber die Regelmässigkeit der sich bildenden Rauchringe Schaden leidet.

Jede an die Luft aus der pneumatischen Wanne tretende Gasblase entzündet sich von selbst und verbrennt mit weisser, glänzender Flamme, während sich ein spiralig gewundener, regelmässiger Ring von weissem Rauche erhebt, der ruhig in die Höhe steigt und sich dabei beständig erweitert.

Um zu zeigen, dass nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas dur salpetrige Säure sofort in selbstentzündliches verwandelt wird, stellt m zweckmässig folgenden Versuch an: Aus einem Gemische von Phosphor, c centrirter Kalilauge und dem doppelten Volumen Alkohol entwickelt man einem Kölbchen, Fig. 150, nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffg lässt dasselbe durch eine U-förmige Röhre, die in kaltem Wasser sich befinc treten und leitet es dann in eine kleine Porcellanschale, die mit reiner, aller Untersalpetersäure (durch Erwärmen und Durchleiten von Kohlensäure) freiter Salpetersäure von 1,34 Volumgewicht gefüllt ist. Die Gasblasen steig darin auf, ohne dass Entzündung erfolgt. Fügt man nun zu der Säure ein oder zwei Tropfen rother, rauchender Salpetersäure, so beginnt sofort je Gasblase sich an der Luft zu entflammen. Setzt man eine grössere Menge v dieser Salpetersäure zu, so verschwindet die Selbstentzündlichkeit des Ga wieder, weil dann der flüssige Phosphorwasserstoff schon in der Flüssigk selbst zerstört wird.

Die aus der Abbildung ersichtliche Einschaltung der U-Röhre ist nic allein nothwendig, um den Alkoholdampf zurückzuhalten, sondern auch u

Fig. 150.



das Zurücksteigen der als Sperrflüssigkeit angewandten Salpetersäure in c Entwickelungskolben zu verhindern (Heumann).

Vollkommen reines, von Wasserstoff freies Phosphorwasserstoffgas erh man durch nachstehendes Verfahren:

Erbsengrosse Stücke von Jodphosphonium, am besten mit kleinen Gl stücken gemischt, bringt man in ein Glasgefäss, dessen doppelt durchbohrt Kautschukpfropfen ein Scheidetrichterrohr mit Kugel und Hahn und eine Ga leitungsröhre trägt. Lässt man aus der Kugelröhre tropfenweise concentrir Kalilauge auf das Jodphosphonium fliessen, so entwickelt sich ein sehr rege mässiger Strom von Phosphorwasserstoffgas, welches vollkommen rein is 7 g Jodphosphonium liefern nahezu 1 Liter Gas.

Um das zu diesem Versuche nöthige Jodphosphonium darzustellen, füg man zu einer Lösung von 10 Thln. Phosphor in Schwefelkohlenstoff nach un nach unter guter Abkühlung $17\frac{1}{2}$ Thle. Jod in kleinen Portionen, destillir dann den Schwefelkohlenstoff ab, zuletzt in einem Strome trockener Kohlen säure und verbindet hierauf die Retorte mit einer 70 bis 80 cm langen un 2 cm weiten Glasröhre, welche mit ihrem anderen Ende in eine geräumige

tubulirte Vorlage eingepasst ist. In die zweite Bohrung des Korkes der Retorte wird ein Trichter eingesetzt. Fig. 151 veranschaulicht die Vorrichtung. Sobald die Retorte sich abgekühlt hat, lässt man durch den Trichter 5 Thle. Wasser in kleinen Portionen einfliessen. Alsbald verdichtet sich unter heftiger Reaction Jodphosphonium in der weiten Glasröhre und in der Vorlage, während Jodwasserstoff sich in grossen Massen entwickelt, die mit der langsam durch den Apparat strömenden Kohlensäure durch den Schlauch abgeführt werden. Schliesslich wird die Retorte zuerst gelinde, dann zum schwachen Glühen erhitzt und so alles Jodphosphonium in das Glasrohr und die Vorlage getrieben. Dort setzt sich das Jodphosphonium in dicken, salmiakähnlichen Krusten ab, die nach dem Erkalten sofort herausgenommen und in gut schliessenden Gläsern aufbewahrt werden.

Phosphorchlorür.

Zur Darstellung des Phosphorchlorürs, welche Gelegenheit darbietet, die Entzündung des Phosphors im Chlorgase zu zeigen, benutzt man den Apparat Fig. 152 (a. f. S). Auf den Boden der tubulirten Retorte, welche mittelst

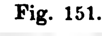
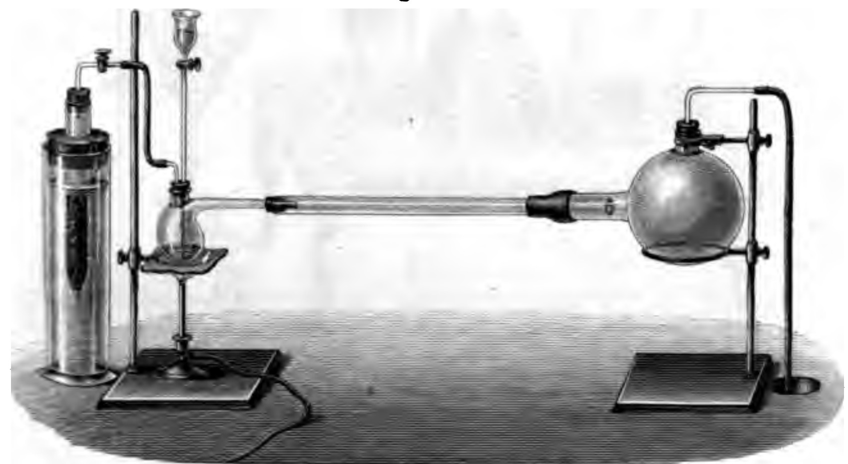
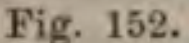


Fig. 151.



eines Sandbades erwärmt wird, bringt man etwas Sand, so dass derselbe den Boden ganz bedeckt; hierauf legt man ein paar Stückchen Phosphor und stellt den Apparat zusammen. In dem Kolben wird Chlorgas entwickelt, welches zum Zwecke des Trocknens die mit Chlorcalciumstücken gefüllte U-Röhre passirt und dann durch den Tubulus der Retorte bis nahe an die Oberfläche des Phosphors geleitet wird. Zwischen dem Entwickelungskolben und der U-Röhre ist ein T-förmiges Röhrenstück eingesetzt; die an der Kautschukverbindung befindlichen Quetschhähne dienen dazu, den Chlorstrom nach Bedürfniss zu reguliren. Der unten stehende Kolben enthält Natronlauge, welche bestimmt ist, das überschüssige Chlor aufzunehmen, statt in dieselbe kann es auch in die Abzugsöffnung des Tisches geleitet werden. Um die Bildung des Chlorids zu vermeiden, erhitzt man während des Einleitens von Chlorgas die Retorte bis nahe zum Siedepunkte des Phosphors. Das Chlor befindet sich so stets in einer Atmosphäre von überschüssigem Phosphordampf, das Phosphorchlorür destillirt in die Vorlage über. Man unterbricht die Operation, bevor noch aller Phosphor verschwunden ist. Das Phosphorchlorid stellt man mit-

telst desselben Apparates dar; indem man in die tubulirte Retorte Phosph
chlorür bringt und in dasselbe Chlor einleitet, verwandelt es sich in Phosph
chlorid.


Fig. 152.



A r s e n.

Symbol: As. Atomgewicht As = 75. Volumgewicht des Dampfes (Was
stoff = 1) = 150. Volumgewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1): 10,
Moleculargewicht As_4 = 300. Volumgewicht des festen, krystallisir
(Wasser = 1) = 5,63. Drei- und fünfwerthig.

Eigenschaften.

E i g e n s c h a f t e n. Das Arsen hat eine stahlgraue Farbe, ist
frischem Bruche metallglänzend und besitzt ein blätterig krystallinisc
Gefüge; wohlausgebildete Krystalle, gewöhnlich spitze Rhomboëd
erweisen sich als dem hexagonalen Systeme angehörig. Es ist sprö
zerspringt unter dem Hammerschlage und lässt sich leicht pulve
Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen und v
dichtet sich beim Erkalten in Krystallen; sein Siedepunkt liegt a
unter seinem Schmelzpunkte, unter hohem Druck kann es auch geschm
zen werden. Erhitzt man Arsen in einer, an einem Ende zugeschm
zenen Glasröhre, so sublimirt es und setzt sich an den kälteren Theil

der Röhre als ein dunkler, glänzender, spiegelnder Auflug, als sogenannter Arsenspiegel, ab. Sein Dampf besitzt einen höchst charakteristischen, aber unangenehmen, knoblauchartigen Geruch. Auch das Arsen bietet die Erscheinung der Allotropie dar. Man erhält es als amorphes, graues Pulver bei der Sublimation im Wasserstoffgase, und in einer schwarzen, amorphen Modification, wenn Arsendampf auf 210 bis 220° vorsichtig abgekühlt wird. Erhitzt man diese beiden allotropischen Modificationen auf 360°, so gehen sie wieder in die gewöhnliche krystallisirte über. Das Volumgewicht des amorphen Arsens ist viel geringer, wie das des krystallisirten; es ist bei $+ 14^0 = 4{,}71$.

Das Arsen oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an feuchter Luft, indem es dabei seinen Metallglanz verliert und eine matte, schwarzgraue Oberfläche zeigt. Die amorphe Modification ist beständiger und bleibt an feuchter Luft wochenlang unverändert. Durch Behandlung mit unterchlorigsaurem Natron erhält jenes seinen Metallglanz wieder. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulich weisser Flamme zu Arsentrioxyd und verbreitet dabei einen starken Knoblauchgeruch, der dem Arsendampf zugeschrieben wird. Im Chlorgase entzündet es sich im fein vertheilten Zustande und verbrennt zu Chlorarsen. In Wasser ist das Arsen unlöslich, aber in lufthaltigem Wasser oxydirt es sich allmählich zu arseniger Säure, die sich in Wasser auflöst. Die kleine Menge, die sich auf diese Weise bildet und auflöst, reicht hin, um Fliegen zu tödten. Hierauf beruht die Anwendung des Arsens als Fliegengift und seine Bezeichnung als Fliegenstein.

Von Chlorwasserstoffsäure wird Arsen wenig angegriffen, dagegen leicht von der Salpetersäure zu arseniger Säure und Arsensäure oxydirt, die dann in Lösung gehen. Auch von concentrirter Schwefelsäure wird es beim Erhitzen unter Entwickelung von Schwefeldioxyd zu arseniger Säure oxydirt.

Das Arsen sowie alle seine Verbindungen sind heftige Gifte. Das freie Arsen wohl hauptsächlich deshalb, weil es meist, so wie es in den Handel kommt, schon zum Theil oxydirt ist, und weil es auch innerhalb des Organismus sich unter Umständen in lösliche Arsenverbindungen verwandeln kann.

Aus dem Volumgewichte des Arsendampfes berechnet sich das Moleculargewicht des Arsens zu 300. Da sein Atomgewicht = 75, so ergiebt sich, dass im Molecül des Arsendampfes $\frac{300}{75} = 4$ Atome anzunehmen sind. In der Volumeinheit Arsendampf sind somit n Molecüle Arsen von der Zusammensetzung As_4 anzunehmen. Das Arsen verhält sich in dieser Hinsicht dem Phosphor vollkommen analog (vergl. S. 276).

Das in den Handel kommende Arsen führt die Bezeichnungen: Arsenik, Scherbenkobalt, Näpfchenkobalt, Fliegengift, Fliegenstein, Cobaltum. Es ist wichtig, dies zu wissen, da wegen

dieser usuellen Namen unter Umständen Verwechselungen mit Kobal und seinen Verbindungen möglich sind.

Vorkommen.

Vorkommen. Arsen findet sich in der Natur gediegen, abe viel häufiger in Verbindung mit anderen Elementen: Sauerstoff, Schwefe und namentlich mit Metallen. Die wichtigsten von diesen Erzen sind Arseneisen, $FeAs_2$, Arsenkies, $FeAs_2, FeS_2$, Kupfernickel, NiAs Speisskobalt, $(CoNiFe)As_2$. Ausserdem kommt das Arsen in Ver bindung mit Schwefel als Realgar und Auripigment (s. d.) vor, ferne in Verbindung mit Sauerstoff als Arsenblüthe (arsenige Säure), As_2O_3 und Arsensäure, welch letztere mit Metallen verschiedene Mineralsalz bildet, z. B. mit Calcium den Pharmakolith, mit Kobalt de Erythrin (Kobaltblüthe), mit Blei den Mimetesit u. s. w.

Kleinere Mengen von Arsen finden sich als Beimengung in manche Antimon-, Zink-, Zinn- und Eisenerzen, namentlich Schwefelkiesen, i Braunkohle und Steinkohle, im bituminösen Schiefer und Kalkstein, in käuflichen Schwefel, in Folge dessen in der daraus bereiteten Schwefel säure und in dem mit Hülfe dieser dargestellten Phosphor. Besonder merkwürdig und therapeutisch interessant ist das Vorkommen de Arsens in sehr vielen Mineralwässern, die es natürlich nur in sehr ge ringen Spuren enthalten. Es ist endlich nöthig zu wissen, dass gewiss technisch angewandte Metalllegirungen Arsen enthalten, so das Spiegel metall und die Bleischrote. Auch Messing ist meist arsen haltig.

Gewinnung.

Gewinnung. Das Arsen wird im Grossen durch Sublimation d Arsenkieses gewonnen. Diese Operation wird in irdenen Röhren, d in sogenannten Galeerenöfen erhitzt werden, ausgeführt. Jede diese Röhren erhält als Vorlage ein kürzeres Eisenblechrohr, in welches da Arsen sublimirt. Der Arsenkies zerfällt beim Erhitzen in Einfac Schwefeleisen, welches zurückbleibt und in metallisches Arsen, da sublimirt:

$$FeAs_2, FeS_2 = 2FeS + 2As.$$

Im Kleinen erhält man das Arsen durch Reduction von arsenige Säure mit Kohle, indem man ein inniges Gemenge beider Substanze der Sublimation unterwirft.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Gewisse Verbindungen des Arsens waren schon i alten Zeiten bekannt. Das metallische Arsen scheint schon Geber bekann gewesen zu sein; wenigstens spricht er von einem *arsenicum metallicum*, abe in einer undeutlichen Stelle, aus welcher sich über die Natur des Präparate nichts entscheiden lässt; deutlicher spricht von ihm Albertus Magnus Dasselbe durch Sublimation darzustellen, lehrte zuerst J. F. Henckel 1725. G. Brandt zeigte 1733, dass der regulinische Arsenik als ein wahres Halbmetall zu betrachten sei, dessen „Kalk" der weisse Arsenik sei.

Das metallische Arsen findet nur wenig Verwendung; es wird zur Erzeugung von Weissfeuern und in der Schrotfabrikation gebraucht.

Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff.

Von Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff sind nur zwei bekannt, welche beide wohl charakterisirte Anhydride darstellen; nämlich:

			As : O
As_2O_3	= Arsenigsäureanhydrid.	Arsentrioxyd	150 : 48
As_2O_5	= Arsensäureanhydrid.	Arsenpentoxyd	150 : 80.

Diese beiden Oxyde sind den Anhydriden der phosphorigen und der Phosphorsäure proportional zusammengesetzt. Da nun auch die Salze der entsprechenden Säuren isomorph sind, und das Arsen in seinen anderen Verbindungen, namentlich auch in den Volumverhältnissen derselben, auffallende Analogien mit dem Phosphor zeigt, so findet es trotz seiner sonstigen, mit denen der Metalle übereinkommenden Eigenschaften, neben dem Phosphor den geeignetsten Platz.

Arsenigsäureanhydrid. Arsentrioxyd.

Syn. Weisser Arsenik, Arsenik, Arsenikblumen, Giftmehl, Hüttenrauch.

As_2O_3 — Empirische Formel.

$\left.\begin{matrix}\overset{III}{As}O\\ \overset{III}{As}O\end{matrix}\right\}O$ — Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 198. Proc. Zusammensetzung: Arsen 75,75, Sauerstoff 24,25. Volumgewicht des krystallisirten: 3,63, des amorphen 3,7 bis 3,8.

Eigenschaften.

Das Arsentrioxyd krystallisirt gewöhnlich in durchsichtigen, glänzenden Octaëdern des tesseralen Systems, unter gewissen Bedingungen aber auch in Formen des rhombischen Systems, es ist demnach dimorph. In fein gepulvertem Zustande stellt es ein schweres, weisses, geruchloses und nahezu geschmackloses, höchstens etwas metallisch schmeckendes

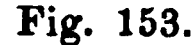
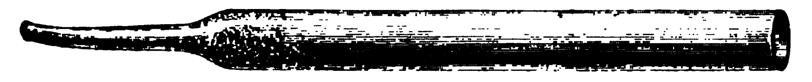


Fig. 153.



Pulver dar. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen, und bildet einen farblosen, geruchlosen Dampf, der sich an kältere Körper als Sublimat ansetzt. Erhitzt man ein Körnchen in einem, an dem einen Ende zur Spitze ausgezogenen Glasröhrchen über der Lampe, so bildet sich im weiteren Theile des Röhrchens, Fig. 153, ein

Sublimat von kleinen glänzenden Kryställchen des Arsenigsäureanhydrids.

Arsenigsäureanhydrid bildet ebenfalls ein Beispiel der Allotropie; denn erhitzt man es längere Zeit bis nahe zu seiner Verflüchtigungstemperatur, so wird es amorph und schmilzt dann zu einem farblosen, vollkommen durchsichtigen Glase, hat also dadurch wesentlich andere physikalische Charaktere erlangt. Dieses glasige Arsenigsäureanhydrid ist nämlich wirklich amorph, schmelzbar und hat ein etwas höheres Volumgewicht als das krystallisirte. Die glasige Modification erleidet an der Luft eine bemerkenswerthe Veränderung: sie wird allmählich weiss, porcellanartig undurchsichtig und zeigt dann wieder krystallinische Beschaffenheit; dieser Uebergang von der amorphen in die krystallisirte Modification beginnt an der Aussenseite und schreitet allmählich nach Innen fort. Zerschlägt man grössere Stücke der also umgewandelten arsenigen Säure, so findet man fast immer, dass sie noch Kerne der glasig amorphen Modification, aus welcher sie entstanden ist, einschliesst. Diese Umwandlung wird übrigens auch durch verschiedene andere Umstände veranlasst.

Arsenigsäureanhydrid ist ziemlich schwierig in Wasser löslich. Die Löslichkeit der beiden allotropischen Modificationen, der glasartigen und der krystallisirten, zeigt aber einen bedeutenden Unterschied; jene löst sich nämlich schneller und in grösserer Menge in Wasser auf, als die krystallisirte. 1 Thl. des krystallisirten Anhydrids erfordert zur Lösung 335 Thle. Wasser von + 15°; 1 Thl. des amorphen nur 108 Thle. Wasser von derselben Temperatur. 1 Thl. der krystallisirten Modification löst sich in 46 Thln. Wasser bei Kochhitze, 1 Thl. der amorphen in etwa 30 Thln. In Salzsäure und salzsäurehaltigem Wasser sind beide Modificationen leichter löslich als in reinem Wasser. Wird die glasartige in kochender Salzsäure gelöst, so scheidet sie sich beim Erkalten in glänzenden, farblosen Octaëdern des tesseralen Systemes aus; dabei ist im Dunkeln eine lebhafte Lichtentwickelung zu beobachten. In Alkalien löst sich das Arsentrioxyd als arsenigsaures Salz mit Leichtigkeit auf; aus der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich dann in rhombischen Krystallen aus. Dieselbe Krystallform beobachtet man zuweilen in Röstöfen, in Erzgängen und in dem käuflichen Giftmehle. Die arsenige Säure ist somit auch ein dimorpher Körper, denn sie tritt in Krystallformen auf, welche zwei verschiedenen Krystallsystemen angehören.

Wenn das Arsentrioxyd in Wasser aufgelöst wird, so nehmen wir an, dass sich das Säurehydrat durch Aufnahme der Elemente des Wassers bilde:

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3.$$

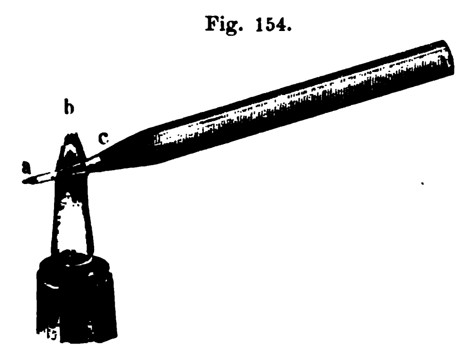
Da aber diese Verbindung gar nicht für sich, sondern nur ihr entsprechende Salze bekannt sind, so haben wir es hier nur mit einer Supposition zu thun, welche wir uns erlauben, um die Salze der arsenigen

Säure, analog den Salzen anderer Säuren, deren Hydrate existiren, auf ein ihnen entsprechendes Hydrat beziehen zu können. Dem hypothetischen Arsenigsäurehydrat, H_3AsO_3, entspricht das arsenigsaure Natron, Na_3AsO_3, das arsenigsaure Silber, Ag_3AsO_3, u. s. w.

Die arsenige Säure ist eines der heftigsten und zugleich zum Giftmorde am häufigsten angewandten Gifte. Ihre überaus häufige Anwendung zum Giftmorde verdankt sie vorzugsweise dem Umstande, dass sie fast ganz geschmacklos und geruchlos ist; ferner ist sie verhältnissmässig leicht im Handel zu haben. Glücklicher Weise haben wir seit 1834 durch Bunsen ein Gegenmittel erhalten, welches als fast unfehlbar bezeichnet werden darf, wenn es früh genug in Anwendung kommt. Dasselbe besteht in frisch gefälltem Eisenoxyd. Seine Wirksamkeit rührt davon her, dass das frisch gefällte Eisenoxyd mit der arsenigen Säure eine unlösliche und deshalb unschädliche Verbindung eingeht, welche dann mit den Excrementen entleert wird. Es ist durchaus nothwendig, dass dieses Antidot unmittelbar vor der Anwendung bereitet werde; denn mit der Zeit verliert das Eisenoxydhydrat seine Wirksamkeit. Letzteres vermuthlich deshalb, weil es in Folge einer molecularen Veränderung dichter wird und dann der arsenigen Säure weniger Berührungspunkte bietet.

Ein zweiter glücklicher Umstand, welcher die Verwendung der arsenigen Säure zu verbrecherischen Zwecken sehr erschwert, ist, dass sie sehr leicht und in den geringsten Mengen nachweisbar ist. Hier zunächst können wir nur eine Methode in das Auge fassen, welche unter der Voraussetzung anwendbar ist, dass die arsenige Säure in dem Erbrochenen oder in dem Mageninhalte in Form fester, weisser Körnchen vorgefunden werde; eine zweite, viel empfindlichere Methode werden wir beim Arsenwasserstoffgas kennen lernen. Erstere gründet sich auf die Eigenthümlichkeit der arsenigen Säure, durch Kohle leicht zu Arsen reducirt zu werden.

Fig. 154.



Bringt man nämlich in die Spitze eines ausgezogenen, aus schwer schmelzbarem Glase bestehenden Röhrchens, Fig. 154, bei *a* ein oder ein paar kleine Körnchen Arsenik, schiebt darüber ein vorher ausgeglühtes Kohlensplitterchen *b*, erhitzt erst dieses, dann den Arsenik zum Glühen, so bildet sich, indem sein Dampf beim Durchgange durch die glühende Kohle reducirt wird, ein Spiegel von Arsen bei *c*. Dieser Arsenspiegel kann dann noch auf später anzugebende Weise geprüft werden.

Auch beim Bestreuen von glühender Kohle mit Arsenik wird letzterer reducirt, wobei sich der knoblauchähnliche Geruch des Arsens entwickelt. Arsenik wird ferner durch Wasserstoff, durch Kupfer und andere reducirende Agentien reducirt. Bringt man in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Arsenik blanken Kupferdraht, so bildet sich auf dem Kupfer, auch bei grosser Verdünnung, ein grauer Ueberzug von Arsen. In der mit Salzsäure angesäuerten bringt Schwefelwasserstoff sofort einen gelben Niederschlag von Dreifach-Schwefelarsen, As_2S_3, hervor.

Vorkommen.

Vorkommen. Arsenigsäureanhydrid findet sich, obgleich selten, im Mineralreiche als Arsenikblüthe.

Darstellung.

Darstellung. Arsenigsäureanhydrid bildet sich beim Verbrennen des Arsens in der Luft und im Sauerstoffgase, sowie bei der Oxydation durch mässig concentrirte Salpetersäure. Im Grossen wird es auf den Arsenikhütten durch Rösten arsenhaltiger Erze: der Arsenkiese und arsenhaltiger Kobalt- und Nickelerze, gewonnen. Der Dampf des bei dem Röstprocesse sich bildenden Arsentrioxyds wird in eigenen gemauerten Canälen, den sogenannten Giftfängen, verdichtet und der so gewonnene Arsenik (Giftmehl) durch Sublimation für sich gereinigt.

Anwendung.

Anwendung. a) Allgemeine. Dieselbe ist eine sehr mannigfaltige, was wegen der ausserordentlich giftigen Eigenschaften wohl zu beachten ist. Es dient zur Bereitung gewisser Farben, z. B. des Schweinfurter Grüns, es wird ferner in der Kattundruckerei, in der Glasfabrikation, als Gift gegen schädliche Thiere, endlich als Conservationsmittel für zoologische Präparate, ausgestopfte Thiere und dergleichen angewendet.

b) Therapeutische. Diese findet hauptsächlich statt 1) gegen nicht parasitäre chronische Hautkrankheiten, 2) in Malariafiebern, in denen Chinin sich als unwirksam erwies, 3) gegen Neurosen, 4) als äusseres Aetzmittel, z. B. gegen Lupus. Gaben von 0,03 bis 0,15 rufen beim Menschen schon Vergiftung hervor. Ganz kleine Gaben oft wiederholt aufgenommen, bewirken bei Menschen und Thieren eine Erhöhung des Stoffwechsels und eine Steigerung des Wachsthums. Der Fettansatz wird stärker, die Haut wird glänzend und die Knochen nehmen an Dicke und Länge zu; der Organismus gewöhnt sich nach und nach an grössere Gaben. Es ist genugsam bekannt, dass in einigen Gegenden von Steyermark das Arsenikessen ziemlich allgemein bei Holzfällern, Jägern und Bergsteigern im Gebrauche ist. Die Leute beginnen mit sehr kleinen Gaben und steigen schliesslich bis zu 0,3 g und höher. Als Grund für ihre Gewohnheit geben die Arsenikesser an, dass sie dadurch wohl beleibt werden und ohne Athemnoth anstrengende Bergtouren ausführen können. Daran gewöhnt, sind sie jedoch an dieses Mittel gebunden und verfallen bei Entziehung desselben rasch in Schwächezustände. Man hat beobachtet, dass im lebenden Organismus

die arsenige Säure rasch in Arsensäure und diese wiederum in jene verwandelt wird, und man erklärt die auffallenden physiologischen Wirkungen damit, dass im Organismus das Arsenik als Träger von energisch bewegtem Sauerstoff auftrete (Binz und H. Schultz).

Arsensäureanhydrid. Arsenpentoxyd.

As_2O_5
Empirische Formel.

$$\left.\begin{matrix}\overset{v}{As}O_2 \\ \overset{v}{As}O_2\end{matrix}\right\}O$$
Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 230. Proc. Zusammensetzung: Arsen 65,22. Sauerstoff 34,78. Volumgewicht 3,73.

Das Arsensäureanhydrid stellt eine weisse, schwere, in schwacher Glühhitze schmelzbare Masse dar, die geschmolzen ein glasähnliches Aussehen zeigt und, noch stärker erhitzt, in Sauerstoffgas und Arsenigsäureanhydrid zerfällt. Sie ist in Wasser nur allmählich, aber in grosser Menge löslich. Die wässerige Lösung reagirt und schmeckt sauer und enthält die dreibasische Arsensäure. *Eigenschaften.*

Arsensäureanhydrid ist ebenfalls ein heftiges Gift; doch scheint sie weniger energisch zu wirken als die arsenige Säure, obwohl sie in Wasser viel leichter löslich ist als diese.

Arsensäureanhydrid findet sich als solches in der Natur nicht. Es wird erhalten durch Erhitzen von Arsenigsäureanhydrid mit concentrirter Salpetersäure, Verdunsten der Lösung und Erhitzen des Rückstandes bis zur schwachen Rothgluth. *Darstellung.*

Dreibasische Arsensäure. Arsensäurehydrat.

H_3AsO_4
Empirische Formel.

$$\left.\begin{matrix}HO \\ HO \\ HO\end{matrix}\right\}\overset{v}{As}O$$
Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 142. Proc. Zusammensetzung: As 52,82, Sauerstoff 45,08, Wasserstoff 2,10.

Die bis zur Syrupsconsistenz abgedampfte Lösung der Arsensäure setzt bei einer Temperatur unter + 15° allmählich rhombische Prismen oder Tafeln des Hydrates $2H_3AsO_4 + H_2O$ ab, welche sehr zerfliesslich sind und sich in Wasser unter starker Kälteentwickelung lösen. Bei 100° schmelzen sie, indem sie ihr Krystallwasser verlieren und gehen in *Eigenschaften.*

die gewöhnliche Arsensäure, H_3AsO_4, über, welche ebenfalls sehr leicht löslich ist und in Nadeln krystallisirt. Die Auflösungen der Arsensäure reagiren und schmecken stark sauer, verhalten sich gegen Wasserstoff *in statu nascendi* wie die Lösungen der arsenigen Säure, indem sie Arsenwasserstoff liefern; durch schweflige Säure, Zinnchlorür und andere Reductionsmittel wird sie in arsenige Säure verwandelt; auch Schwefelwasserstoff bewirkt zuerst eine solche Reduction unter Abscheidung von Schwefel, um dann als Dreifach-Schwefelarsen zu fällen. Diese Reaction geht in der Kälte sehr langsam vor sich, weshalb man, um sie zu beschleunigen, die Lösung erwärmt.

Die Arsensäure ist eine starke dreibasische Säure und liefert drei Reihen Salze, welche meist mit den correspondirenden der dreibasischen Phosphorsäure isomorph sind.

Freie Arsensäure findet sich in der Natur nicht; wohl aber kommen mehrere Salze derselben im Mineralreiche vor (s. oben S. 308).

In Folge ihrer oxydirenden Eigenschaften findet die Arsensäure in grossen Mengen zur Darstellung des Anilinrothes Verwendung.

Pyro- und Metaarsensäure.

Die Arsensäure ist nach ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten der dreibasischen Phosphorsäure vollkommen analog, und wie dieser eine Pyro- und Metaphosphorsäure entsprechen, so jener eine Pyro- und Metaarsensäure. Erhitzt man nämlich die Arsensäure auf 140 bis 180°, so geht sie unter Austritt von Wasser in Pyroarsensäure über:

$$2H_3AsO_4 - H_2O = \underbrace{H_4As_2O_7}_{\text{Pyro- oder Diarsensäure.}}$$

Steigt die Temperatur auf 200 bis 206°, so geht abermals Wasser fort und es bildet sich die einbasische Metaarsensäure:

$$H_4As_2O_7 - H_2O = \underbrace{2HAsO_3}_{\text{Metaarsensäure;}}$$

letztere geht beim Erhitzen zur schwachen Rothgluth in Arsensäureanhydrid über:

$$2HAsO_3 - H_2O = As_2O_5$$

und dieses zerfällt endlich in Arsentrioxyd und Sauerstoff:

$$As_2O_5 = As_2O_3 + 2O.$$

Arsen und Wasserstoff.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass es eben so viele Verbindungen des Wasserstoffs mit Arsen giebt, als Phosphorwasserstoffe bekannt sind; es ist aber bisher nur eine dargestellt.

Arsenwasserstoffgas.

H_3As.

Moleculargewicht = 78. Volumgewicht (Wasserstoff = 1): 39; Volumgewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 2,702, gefunden 2,69. Proc. Zusammensetzung: Arsen 95,69, Wassserstoff 4,31.

Eigenschaften.

Der Arsenwasserstoff ist ein farbloses, sehr unangenehm knoblauchartig riechendes und ausserordentlich giftiges Gas; bei — 30° und unter starkem Drucke ist es zu einer Flüssigkeit verdichtbar, in Wasser ist es wenig löslich. Einige Zeit lang über Wasser abgesperrt, zersetzt es sich vollständig und an der Wand des Gefässes scheidet sich Arsen als grauer Anflug ab.

Der Arsenwasserstoff ist ein sehr leicht entzündliches Gas und verbrennt mit bläulich weisser Flamme zu Wasser und Arsentrioxyd. Hält man in die Flamme des aus einer engen Röhre ausströmenden Gases einen kalten Körper, z. B. eine Porcellanplatte, so schlägt sich darauf Arsen nieder, weil die Temperatur der Flamme dadurch unter die Verbrennungstemperatur des Arsens abgekühlt wird, weshalb sich dieses als metallischer Russ abscheidet. Der Vorgang beruht genau auf denselben Ursachen, aus welchen eine in eine Kerzenflamme gehaltene Porcellanplatte berusst wird (s. Theorie der Flamme).

Auch durch die Wärme wird es leicht zersetzt; leitet man es durch eine Glasröhre, welche an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, so setzt sich jenseits der erhitzten Stelle in der Glasröhre ein spiegelnder Ring von Arsen, ein sogenannter Arsenspiegel ab.

Von Chlorgas wird es augenblicklich zersetzt, in eine Auflösung von salpetersaurem Silber geleitet, scheidet es daraus metallisches Silber ab, indem der Wasserstoff zu Wasser, das Arsen zu arseniger Säure oxydirt wird. Die kleinsten Mengen von Arsenwasserstoff lassen sich auf Grund dieses Verhaltens nachweisen.

Man erhält das Arsenwasserstoffgas rein durch Behandlung einer Legirung von Zinn, Zink oder Natrium und Arsen mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure. Es bildet sich ferner stets, wenn Wasserstoff aus Zink mittelst Schwefelsäure bei Gegenwart von arseniger Säure oder Arsensäure, überhaupt einer Sauerstoffverbindung des Arsens entwickelt wird. Der nascirende Wasserstoff reducirt nicht

bloss die Arsensauerstoffverbindung, sondern vereinigt sich auch mit dem reducirten Arsen zu Arsenwasserstoff:

$$As_2O_3 + 12H = 2H_3As + 3H_2O.$$

Es versteht sich von selbst, dass in solchen Fällen das Arsenwasserstoffgas stets gemengt mit freiem Wasserstoff auftritt, was aber auf die Empfindlichkeit des Nachweises des Arsens von gar keinem Einflusse ist. Auf dieser Bildungsweise des Arsenwasserstoffgases, sowie darauf, dass dieses Gas durch eine glühende Röhre geleitet, Arsen abscheidet, und seine Flamme auf Porcellan Flecken von Arsen absetzt, fusst die empfindlichste Methode zum Nachweise des Arsens und einer der wichtigsten Apparate der gerichtlichen Chemie: der Marsh'sche Apparat (s. den experimentellen Theil).

Der Arsenwasserstoff ist ein furchtbares Gift; wenige Blasen des reinen Gases genügen, um den Tod herbeizuführen.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Die vollkommene Analogie, welche das Arsen in chemischer Beziehung mit dem Phosphor zeigt, lässt schliessen, dass auch die Volum- und Condensationsverhältnisse des Phosphorwasserstoffgases denen des Arsenwasserstoffgases entsprechen. Unter dieser Voraussetzung bestände 1 Volumen Arsenwasserstoffgas aus

1½	Volumen Wasserstoff	1,5 Gewthle.
¼	„ Arsendampf	37,5 „
1	Volumen Arsenwasserstoff . . .	39 Gewthle.

Hiermit stimmt nicht bloss das gefundene Volumgewicht sehr gut überein, sondern auch die Thatsache, dass, wenn man einem Volumen Arsenwasserstoffgas durch Erhitzen mit einem Metalle das Arsen entzieht, der nunmehr freie Wasserstoff 1½ so viel Raum einnimmt. Zwei Volumina des Gases entstehen demnach durch Vereinigung und Condensation von 3 Vol. Wasserstoff und ½ Vol. Arsendampf. Erinnern wir uns nun noch schliesslich, dass wir nach den Volumgewichtsbestimmungen des Arsendampfes im Molecül Arsen gleichfalls 4 Atome Arsen (s. S. 307) anzunehmen haben, so fehlt nichts, um die Analogien, welche zwischen den Volum- und Condensationsverhältnissen bei der Bildung von Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff obwalten, vollständig zu machen. Wir interpretiren also die Bildung des letzteren durch die analoge Gleichung:

$$\underbrace{6n\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{6 Vol. Wasserstoff}\\ = 6n \text{ Mol. } H_2}} + \underbrace{n\,As_4}_{\substack{\text{1 Vol. Arsendampf}\\ = n \text{ Mol. } As_4}} = \underbrace{4n\,H_3As}_{\substack{\text{4 Vol. Arsenwasserstoff}\\ = 4n \text{ Mol. } H_3As.}}$$

Arsen und Chlor.

Man kennt bis jetzt nur eine Verbindung des Arsens mit Chlor.

Dreifach-Chlorarsen. Arsentrichlorid.

$As Cl_3$.

Moleculargewicht = 181,5. Volumgewicht des Dampfes (Wasserstoff = 1): 90,7.
Volumgewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1) berechnet 6,27, gefunden 6,30.
Proc. Zusammensetzung: Arsen 41,32, Chlor 58,68.

Das Dreifach-Chlorarsen ist eine wasserklare, schwere, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche bei + 132° siedet. Mit viel Wasser setzt es sich in arsenige Säure und Chlorwasserstoff um:

$$As Cl_3 + 3 H_2 O = H_3 As O_3 + 3 H Cl.$$

Es ist sehr giftig.

Bildung. Chlorarsen entsteht beim Verbrennen des Arsens im Chlorgase und bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Arsentri- und pentoxyd; endlich bildet es sich, wenn arsenhaltige Substanzen mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali behandelt werden, oder wenn man Arsenik mit concentrirter Schwefelsäure und Chlornatrium oder endlich mit rauchender Salzsäure erhitzt.

Auf letzterer Bildungsweise beruht eine Methode zur Entdeckung des Arsens in gerichtlichen Fällen: das Fyfe'sche oder Schneider'sche Verfahren.

Volumverhältnisse. Volumetrische Zusammensetzung. Bei Bildung des Arsentrichlorids zeigen sich dieselben Volum- und Condensationsverhältnisse wie bei der Bildung des Arsenwasserstoffs: es vereinigen sich 6 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Arsendampf zu 4 Vol. Arsentrichlorid:

$$\underbrace{6\,n \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\}}_{\substack{6 \text{ Vol. Chlor} \\ = 6\,n \text{ Mol. } Cl_2}} + \underbrace{n\, As_4}_{\substack{1 \text{ Vol. Arsendampf} \\ = n \text{ Mol. } As_4}} = \underbrace{4\,n\, As Cl_3}_{\substack{4 \text{ Vol. Arsentrichlorid} \\ = 4\,n \text{ Mol. } As Cl_3.}}$$

Arsen, Jod und Brom. **Arsentrijodid**, $As J_3$, ist dem Arsentrichlorid proportional zusammengesetzt; es ist eine starre, ziegelrothe Masse von krystallinischer Beschaffenheit.

Arsentribromid, $As Br_3$, bildet farblose, zerfliessliche Krystalle, welche bei 20° schmelzen. Von Wasser wird es in ähnlicher Weise wie das Chlorid zerlegt.

Arsen und Schwefel.

Mit Schwefel verbindet sich das Arsen in drei Verhältnissen. Diese Verbindungen sind folgende:

As_2S_2 = Zweifach-Schwefelarsen, Arsendisulfid;
As_2S_3 = Dreifach-Schwefelarsen, Arsentrisulfid;
As_2S_5 = Fünffach-Schwefelarsen, Arsenpentsulfid.

Die beiden letzten Verbindungen sind Sulfosäuren und bilden mit basischen Schwefelmetallen wohl charakterisirte Sulfosalze.

Zweifach-Schwefelarsen. Arsendisulfid.

Syn. Realgar, Sandarach, Arsensulfür, rothes Schwefelarsen.

As_2S_2.

Moleculargewicht = 214. Proc. Zusammensetzung: Arsen 70,09, Schwefel 29,91.

Eigenschaften.

Diese Verbindung kommt im Mineralreiche in gelbrothen, durchsichtigen, dem monoklinischen Systeme angehörenden Krystallen vor; sie kann aber auch künstlich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile im richtigen Verhältnisse erhalten werden.

Das künstlich dargestellte Zweifach-Schwefelarsen ist eine dunkelrothe, leicht schmelzbare Masse von glasig muscheligem Bruche. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Schwefligsäure- und Arsenigsäureanhydrid. In Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in Schwefelalkalimetallen (Schwefelkalium, Schwefelnatrium), dabei wird jedoch seine Zusammensetzung verändert.

Das im Grossen durch Destillation von Schwefelkies mit Arsenkies bereitete Realgar enthält oft bedeutende Mengen von Arsenik. Es wird als Farbe und in der Feuerwerkerei zur Mischung des Weissfeuers angewendet.

Dreifach-Schwefelarsen. Arsentrisulfid.

Syn. Auripigment, Operment, Rauschgelb.

As_2S_3	$\left.\begin{matrix}\overset{III}{As}S \\ \overset{III}{As}S\end{matrix}\right\} S$
Empirische Formel.	Rationelle Formel.

Moleculargewicht: 246. Proc. Zusammensetzung: Arsen 60,97, Schwefel 39,03.

Eigenschaften.

Diese Verbindung kommt gleichfalls im Mineralreiche vor und führt den Namen Auripigment; sie besitzt eine schöne gelbe Farbe und krystallisirt in rhombischen Prismen. Sie kann auch durch Zusammenschmelzen ihrer Bestandtheile, sowie durch Fällung einer mit Salzsäure versetzten Auflösung von arseniger Säure mittelst Schwefelwasserstoff

erhalten werden. Das künstlich dargestellte Dreifach-Schwefelarsen bildet eine gelbe, schmelzbare amorphe Masse von glasigem Bruche oder ein schön citronengelbes Pulver. Erhitzt schmilzt es zu einem braunrothen Liquidum, welches, noch stärker erhitzt, sich verflüchtigt; es ist sonach sublimirbar. Tritt beim Erhitzen Luft hinzu, so verbrennt es zu Schwefligsäure- und Arsenigsäureanhydrid. Es ist in Wasser und Salzsäure unlöslich, von Salpetersäure wird es zu Arsensäure und Schwefelsäure oxydirt.

Das Dreifach-Schwefelarsen bildet mit den Schwefelmetallen die Sulfoarsenite, in welchen das Schwefelmetall die Rolle einer Basis, Sulfobasis, das Dreifach-Schwefelarsen die einer Säure, Sulfosäure spielt. Die Sulfoarsenite der Alkalien sind in Wasser löslich. Bedeutet M ein einwerthiges Metall, so lässt sich die Bildung dieser Sulfosalze aus ihren beiden Bestandtheilen, Basis und Säure, durch die Formel

$$M_2S + As_2S_3 = 2\,MAsS_2$$

verdeutlichen. Wird die Lösung eines Sulfoalkaliarsenits mit einer Säure versetzt, so entwickelt sich unter Bildung des betreffenden Salzes Schwefelwasserstoff und Dreifach-Schwefelarsen scheidet sich ab:

$$\underbrace{2\,KAsS_2}_{\text{Sulfokalium-arsenit}} + H_2SO_4 = \underbrace{K_2SO_4}_{\text{Schwefels. Kali.}} + H_2S + As_2S_3.$$

Die Sulfoarsenite der übrigen Metalle sind in Wasser unlösliche Verbindungen, welche als gefärbte Niederschläge erhalten werden, wenn man die Lösungen der Sulfoalkaliarsenite mit Lösungen der betreffenden neutralen Metallsalze vermischt.

Anwendung.

Auch in kaustischen Alkalien ist das Dreifach-Schwefelarsen löslich. Das fabrikmässig dargestellte Auripigment enthält stets arsenige Säure und ist deshalb giftig. Durch Vermischen mit Kalkbrei erhält man das sogenannte Rhusma, welches von orthodoxen Juden zur Entfernung der Barthaare benutzt wird. Die Wirkung desselben beruht auf der Wirkung des Calciumhydrosulfids, welches sich hierbei bildet und jetzt vielfach als Ersatz für jene gefährliche Mischung gebraucht wird.

Fünffach-Schwefelarsen. Arsenpentsulfid.

Syn. Arsenpersulfid, Arseniksulfid.

As_2S_5	$\left.\begin{matrix}\overset{v}{As}S_2\\ \overset{v}{As}S_2\end{matrix}\right\} S$
Empirische Formel.	Rationelle Formel.

Diese dem Arsensäureanhydrid correspondirende Verbindung erhält man durch Sättigen von arsensaurem Kali mit Schwefelwasserstoffgas,

wobei das arsensaure Kali in Fünffach-Schwefelarsen-Schwefelkalium übergeführt wird:

$$K_3AsO_4 + 4H_2S = K_3AsS_4 + 4H_2O;$$

die Lösung des letzteren wird dann durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt:

$$2K_3AsS_4 + 6HCl = 3H_2S + 6KCl + As_2S_5.$$

Den Niederschlag, der in einer mit Salzsäure versetzten Auflösung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff entsteht, hielt man früher für Fünffach-Schwefelarsen; er ist jedoch nur ein Gemenge von Dreifach-Schwefelarsen und Schwefel (s. oben S. 314).

Das Fünffach-Schwefelarsen ist eine dreibasische Sulfosäure. Eine Anwendung findet es nicht.

Sämmtliche Verbindungen des Arsens mit Schwefel werden durch eine Mischung von Cyankalium und Soda unter Bildung von Schwefelcyankalium und Abscheidung von Arsen reducirt. Es gründet sich hierauf sowohl eine Methode des Nachweises des Arsens, wenn dasselbe als Schwefelarsen vorliegt, als der Trennung des letzteren von Antimon. Die Reduction erfolgt besonders leicht, wenn sie in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen wird.

Chemische Technik und Experimente.

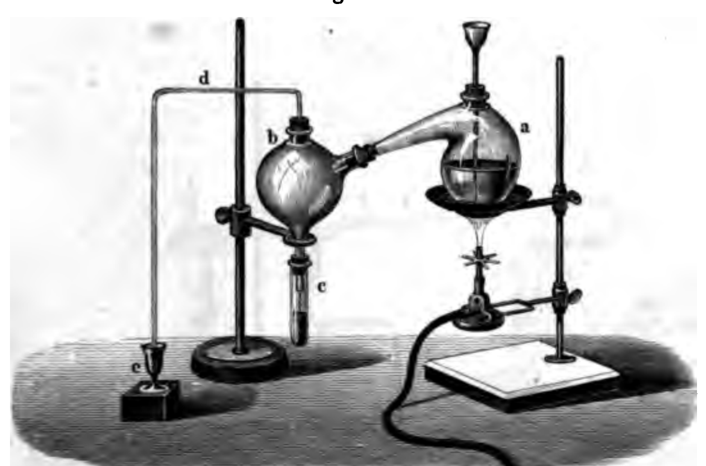
Die Nachweisung des Arsens in Vergiftungsfällen ist eine der wichtigsten und häufigsten Aufgaben der forensischen Chemie; dieselbe ist zwar keineswegs schwierig, kann aber wegen der dabei in Erwägung zu ziehenden Umstände nur Chemikern anvertraut werden, denen die erforderliche Umsicht und Erfahrung zur Seite steht.

Ist die arsenige Säure in so grossen Massen in den Organismus eingeführt worden, dass sie in Substanz, in Form von Körnern, aufgefunden werden kann, so stehen dem Nachweise so viel wie keine Schwierigkeiten entgegen. Dies ist aber nur selten der Fall; in der Regel handelt es sich darum, die arsenige Säure von den organischen Substanzen, dem Mageninhalte, den Eingeweiden etc., zu trennen. Zu diesem Zwecke kann man verschiedene Wege einschlagen. 1. Man übergiesst die zu untersuchenden Massen mit destillirtem Wasser und chemisch reiner concentrirter Salzsäure, so dass ein dünner Brei entsteht, erwärmt auf dem Wasserbade und setzt von Zeit zu Zeit eine kleine Menge chlorsauren Kalis hinzu. Durch das auf diese Weise entwickelte Chlor werden die organischen Bestandtheile zerstört und die arsenige Säure in Arsensäure übergeführt. Ist die Zerstörung vollendet, so erwärmt man noch so lange, bis jeder Geruch nach Chlor verschwunden ist, filtrirt die Flüssigkeit, wäscht die auf dem Filter bleibenden Reste mit heissem Wasser aus und fällt aus dem Filtrat die Arsensäure durch Schwefelwasserstoff als Dreifach-Schwefelarsen. Die Fällung erfordert aus den S. 314 hervorgehobenen Gründen längere Zeit und wird durch Erwärmung der Flüssigkeit unterstützt. Der erhaltene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Der trockene Inhalt wird sammt Filter in ein Porcellanschälchen gebracht und zum Zweck der Oxydirung des Dreifach-Schwefelarsens und der Verkohlung des Filters mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpeter behandelt.

Die Masse wird dann in Wasser aufgenommen und die Lösung filtrirt; dieselbe enthält alles etwaige Arsen in Form von Arsensäure, dessen Anwesenheit im Marsh'schen Apparate nachgewiesen wird. 2. Einfacher und weniger zeitraubend ist das Schneider'sche Verfahren. Dieses beruht, wie schon S. 317 bemerkt, darauf, dass, wenn arsenige Säure mit concentrirter Salzsäure erhitzt wird, sich flüchtiges Arsentrichlorid bildet, das durch Destillation leicht von den organischen Substanzen getrennt werden kann. Letztere müssen jedoch vorher bis zur Lufttrockene gebracht werden; dies geschieht, indem man sie, wenn nöthig, zerkleinert, in eine Porcellanschale bringt und diese auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis der Inhalt völlig lufttrocken geworden ist. Derselbe wird dann in einen Apparat gebracht, dessen Zusammenstellung Fig. 155 veranschaulicht.

a ist eine Retorte, in der sich Kochsalz und die Arsenik enthaltende Substanz befindet; durch die Trichterröhre wird die Schwefelsäure allmählich ein-

Fig. 155.



gegossen. *b* ist ein sogenannter Spitzballon, dessen unteres Ende mittelst eines durchbohrten Stopfens an eine Proberöhre *c* befestigt ist. Die Leitungsröhre *d* mündet in ein Gefäss *e*, in welchem sich verdünnte Salzsäure befindet. Wird die Schwefelsäure in die Retorte allmählich eingetragen und diese im Sandbade vorsichtig erhitzt, so destillirt das sich bildende Chlorarsen in die Proberöhre über, während ein Theil durch den Strom des überschüssigen Chlorwasserstoffgases in die im Gefässe befindliche Salzsäure geführt und hier aufgelöst wird.

Das Arsen lässt sich dann hier und in der Proberöhre durch Schwefelwasserstoff oder durch das Marsh'sche Verfahren leicht nachweisen. Man wendet diese Methode vorzugsweise dann an, wenn die arsenige Säure mit nicht zu fettreichen organischen Substanzen vermischt ist.

Marsh'sches Verfahren.

Den Marsh'schen Apparat versinnlicht Fig. 156 (a. f. S.). *A* ist eine Wulf'sche Flasche, in welcher sich Zink und Wasser befindet, *ab* eine Trockenröhre mit Stücken von Chlorcalcium gefüllt, *d* eine an einer, besser an mehreren Stellen verjüngte Glasröhre, die sogenannte Reductionsröhre, die in eine feine offene, aufrecht stehende Spitze mündet, *c* ein Heberrohr, um die Flüssig-

keit in der Flasche, ohne den Apparat aus einander nehmen zu müssen, entfernen zu können; für gewöhnlich kann dieses in Wegfall kommen.

Giesst man durch die Trichterröhre in die Flasche reine, vorher verdünnte Schwefelsäure (etwa 1 Raumthl. Schwefelsäure und 8 Raumthle. Wasser), so beginnt sogleich die Entwickelung von Wasserstoffgas. Ist dieselbe so lange im Gange, dass alle atmosphärische Luft ausgetrieben worden ist, so zündet man das an der Spitze entweichende Wasserstoffgas an und erhitzt sogleich die Reductionsröhre unmittelbar vor den verjüngten Stellen zum Glühen. In dieser Weise lässt man die Wasserstoffentwickelung ungefähr eine Viertelstunde andauern. Zeigt während dieser Zeit weder die Wasserstoffgasflamme eine bläulich-weisse Färbung, noch tritt hinter den erhitzten Stellen ein Anflug von Arsen auf, so darf man überzeugt sein, dass die zur Wasserstoffentwickelung verwendeten Materialien, Zink und Schwefelsäure, frei von Arsen sind. Nunmehr giesst man eine kleine Menge von der nach 1. erhaltenen Flüssigkeit oder des nach 2. dargestellten Destillats durch die Trichterröhre. Ist Arsenik in den Flüssigkeiten vorhanden, so bildet sich je nach der Menge, in kürzerer

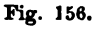
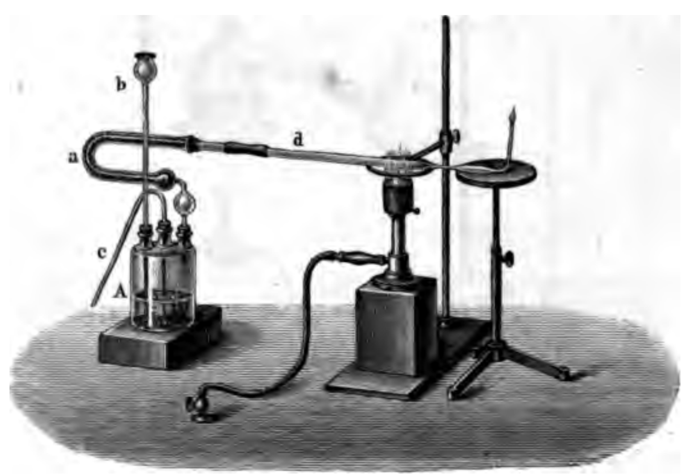


Fig. 156.

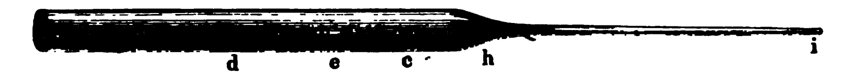


oder längerer Zeit, jenseits der erhitzten Stelle ein Arsenspiegel, die fast farblose oder etwas gelblich gefärbte Wasserstoffflamme wird bläulich weiss und eine in die Flamme gehaltene trockene Porcellanplatte oder Schale bedeckt sich mit braunschwarzen, glänzenden Flecken von Arsen, die sich in unterchlorigsaurem Natron leicht auflösen. Auf letztere Reaction ist ganz besonders Bedacht zu nehmen. Denn gesetzt, es wären in den zu untersuchenden organischen Massen Antimonverbindungen vorhanden, was wegen der therapeutischen Anwendung gewisser Formen derselben leicht der Fall sein könnte, so würde bei obigen Verfahren im Marsh'schen Apparate sich Antimonwasserstoff bilden, der in der Glühhitze, beziehentlich in der Flamme des angezündeten Wasserstoffs einen Spiegel von metallischem Antimon erzeugen würde. Arsen- und Antimonspiegel sind aber durch ihr blosses Aussehen nicht zu unterscheiden. Einer ihrer wesentlichsten Unterschiede beruht jedoch in dem Verhalten zu unterchlorigsaurem Natron: Der Antimonspiegel bleibt beim Betupfen mit

einer Lösung desselben oder beim Eintauchen unverändert, der Arsenspiegel löst sich sofort auf und verschwindet. Nun schliesst die Anwesenheit des Antimons selbstverständlich die von Arsen nicht aus. Wird also der erhaltene Metallspiegel nicht oder nur theilweise gelöst, so ist noch weiter festzustellen, ob er nur von Antimonverbindungen herrührt oder ob ihm auch Arsen beigemischt ist. Dies geschieht am besten nach einem von Fresenius herrührenden ebenso einfachen als sicheren Verfahren.

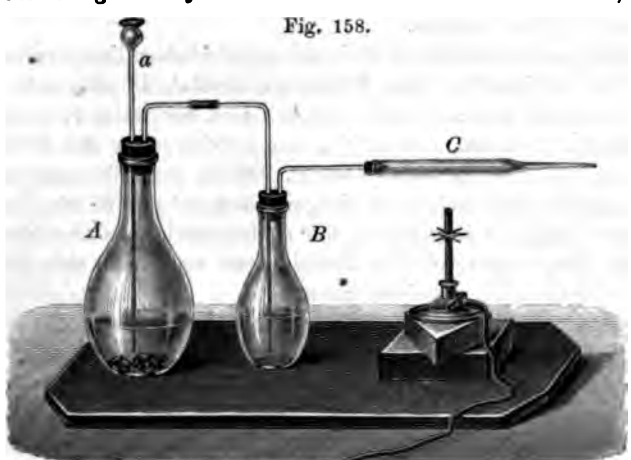
In die bei Befolgung von Methode 1. erhaltene klare Lösung oder in das nach 2. erhaltene Destillat leitet man Schwefelwasserstoff so lange ein, dass

Fig. 157.



nach 24stündigem Stehen die Flüssigkeit noch deutlich nach Schwefelwasserstoff riecht. Der erhaltene Niederschlag wird filtrirt, getrocknet und mit etwa der vierfachen Menge einer Mischung von 1 Thl. Cyankalium und 3 Thln. wasserfreiem kohlensaurem Natron gemengt. Das Gemenge bringt man ohne Verweilen in die ausgezogene, aus schwer schmelzbarem Glase bestehende Reductionsröhre *C*, welche in Fig. 157 besonders abgebildet ist. Bei *de* dieser Röhre befindet sich das innige Gemenge der durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschläge mit Cyankalium und Soda. Aus dem Kolben *A*, Fig. 158

Fig. 158.



wird aus Marmor und Salzsäure Kohlensäuregas entwickelt. Dieses wird in *B*, wo es durch concentrirte Schwefelsäure streicht, getrocknet und gelangt von hier in die Reductionsröhre. Wenn die Kohlensäure sämmtliche Luft aus dem Apparate verdrängt hat und die Reductionsröhre sammt dem Gemenge durch Erwärmen mit einer einfachen Flamme sorgfältigst getrocknet ist, wobei die Kohlensäure fort und fort in mässigem Strome entwickelt werden muss, so erhitzt man erst die Stelle *c* der Röhre (s. Fig. 157) mittelst einer Lampe zum Glühen, und dann mit einer zweiten das Gemenge. Antimon und Arsen werden dadurch reducirt, ersteres bleibt jedoch in der Cyankaliummischung zurück, letzteres bildet bei *h* einen starken Arsenspiegel, während ein kleiner Theil des

Arsens bei *i* aus der Mündung der Röhre entweicht und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt.

Diese Auseinandersetzungen beabsichtigen nicht etwa, den Anfänger der Chemie in den Stand zu setzen, eine Untersuchung auf Arsen, welche zur Grundlage eines gerichtlichen Urtheils genommen werden kann, selbstständig durchzuführen, sondern vielmehr nur, ihm einen Einblick in die Methode und die dabei zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln zu verschaffen.

Antimon.

Syn. Spiessglanz, Spiessglanzkönig, *Stibium*, *Regulus Antimonii*.

Symbol: Sb. Atomgewicht = 122 (genauer 119,6); Volumgewicht des Dampfes unbekannt. Volumgewicht des starren 6,7. Drei- und fünfwerthig.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Antimon besitzt eine bläulich weisse Farbe, vollkommenen Metallglanz, ein krystallinisch-blätteriges Gefüge, ist spröde, leicht zu pulvern und leicht schmelzbar. Es schmilzt bei etwa 450° und krystallisirt beim Erstarren in Rhomboedern. Erst in sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich und kann im Wasserstoffstrome bei Weissgluth destillirt werden.

An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur kaum, wird es aber an derselben zum Schmelzen erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt zu Antimonoxyd, welches sich als weisser, geruchloser Rauch erhebt, oder auf der Kohle, auf welcher man die Schmelzung vornimmt, als weisser Beschlag absetzt. Wirft man eine geschmolzene, rothglühende Antimonkugel von einiger Höhe auf den Boden, so bilden sich zahllose kleinere Kügelchen, die radienförmig aus einander laufen und deren Wege man an den Brandspuren und dem sich bildenden Antimonoxyd deutlich verfolgen kann.

Das Antimon wird weder von verdünnter Salzsäure noch verdünnter Schwefelsäure angegriffen, Salpetersäure verwandelt es in ein weisses, unlösliches Pulver, das gewöhnlich ein Gemenge von Antimonoxyd und Antimonsäure ist; von Königswasser wird es leicht, je nach der Dauer der Einwirkung, zu Chlorür oder Chlorid gelöst. Im gepulverten Zustande entzündet es sich im Chlorgase schon bei gewöhnlicher Temperatur und verbrennt zu Antimonchlorid. In schmelzendem Zustande absorbirt es Wasserstoff- und Kohlenoxydgas.

In seinen Verbindungen bietet es so grosse Uebereinstimmung mit dem Phosphor und dem Arsen dar, dass es trotz seines in physikalischer Beziehung vollkommen metallähnlichen Charakters mit den beiden genannten Elementen eine natürliche Gruppe bildet und daher auch zu dieser gestellt wird.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Antimon findet sich nur selten gediegen in der Natur, meist ist es an Schwefel und an Sauerstoff gebunden. Von

seinen natürlich vorkommenden Verbindungen wird weiter unten die Rede sein.

Gewinnung. Gewinnung. Es wird hüttenmännisch dargestellt. Das Material hierzu liefert in der Regel die am häufigsten vorkommende Antimonverbindung:

Das Grauspiessglanzerz (Dreifach-Schwefelantimon). Dasselbe wird durch Ausschmelzen von dem beigemengten Gestein getrennt; das Product heisst *Antimonium crudum*, ist Dreifach-Schwefelantimon und kommt unter jenem Namen in den Handel. Zur Gewinnung des metallischen Antimons daraus kann man zwei Verfahren anwenden. 1. Das rohe Schwefelantimon wird in Flammöfen geröstet, d. h. unter Zutritt der Luft stark bei offenem Feuer erhitzt. Dadurch wird der Schwefel zu schwefliger Säure verbrannt und das Antimon grösstentheils in Antimonoxyd übergeführt; letzteres wird in mässiger Glühhitze mit Kohle unter Zusatz von kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, wobei sich das Antimon als sogenannter Regulus ausscheidet. Das ganze Verfahren beruht demnach auf einem vorhergehenden Oxydations- und einem darauf folgenden Reductionsprocesse. 2. Das rohe Schwefelantimon wird mit Eisen im Tiegel zusammengeschmolzen. Das Eisen verbindet sich mit dem Schwefel zu Schwefeleisen, welches als Schlacke obenauf schwimmt, während das metallische Antimon sich darunter abscheidet.

Die Ablösung des Antimonregulus von der aufsitzenden Schlackendecke wird erleichtert, wenn man vor dem Schmelzen etwas schwefelsaures Natron und Kohle zusetzt.

Das so gewonnene Antimon ist aber nie chemisch rein, sondern enthält geringe Mengen von Eisen, Blei, Arsen und Schwefel. Dass das käufliche gewöhnlich Arsen enthält, ist insofern wichtig zu wissen, als es zur Bereitung mancher als Arzneimittel wichtiger Antimonpräparate dient und diese, wenn man käufliches Antimon anwendet, dadurch arsenhaltig werden können.

Von Arsen und den anderen Metallen befreit man das Antimon, indem man es mehrmals mit kohlensaurem Natron, anfangs unter Zusatz von etwas Schwefelantimon und das letzte Mal unter Zusatz von etwas Salpeter, schmilzt.

Im Kleinen erhält man reines Antimon durch Zusammenschmelzen von 100 Thln. Schwefelantimon, 42 Thln. Eisenfeile, 10 Thln. wasserfreiem schwefelsaurem Natron und 2 Thln. Holzkohle.

Verwendung. Verwendung. Das Antimon dient zur Herstellung verschiedener, therapeutisch wichtiger Präparate. In früherer Zeit verfertigte man aus dem metallischen Antimon sogenannte Brechbecher; dieselben wurden die Nacht über mit saurem Wein gefüllt, den man am Morgen zum Zwecke des Erbrechens trank. Ferner dient es zur Erzeugung technisch wichtiger Legirungen, so zur Herstellung des Letternmetalles (Antimon und Blei), des Britanniametalles (Antimon und Zinn) u. s. w.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Einige Verbindungen des Antimons sind schon den Alten bekannt gewesen. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon wird in der Bibel an verschiedenen Stellen erwähnt und zwar als eines Mittels, dessen sich die Frauen bedienten, um sich die Augenbrauen zu schwärzen. Das Metall wurde aber erst im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus beschrieben, der einen „Triumphwagen" des Antimons verfasst hatte. Seine Verbindungen haben vorzüglich Berzelius und H. Rose näher kennen gelehrt.

Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff.

Man nimmt zwei eigenthümliche Oxydationsstufen des Antimons an. Ihre Zusammensetzung ist folgende:

		Antimon		Sauerstoff
Sb_2O_3 =	Antimonoxyd . . .	244	:	48 (3 . 16)
Sb_2O_5 =	Antimonsäureanhydrid	244	:	80 (5 . 16).

Das erste dieser Oxyde hat den Charakter eines basischen, das zweite den eines sauren Anhydrids. Beide Oxyde sind durch Kohle und Wasserstoff leicht reducirbar. Eine früher angenommene Oxydationsstufe, SbO_2, wird gegenwärtig als Antimonsalz: antimonsaures Antimonoxyd, $Sb_2O_3\,Sb_2O_5$ oder $(SbO)O(SbO_2) = Sb_2O_4$, betrachtet.

Antimonoxyd.

$$Sb_2O_3 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\overset{III}{Sb}O\\ \overset{III}{Sb}O\end{matrix}\right\}O$$

Empirische Formel. Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 292. Proc. Zusammensetzung: Antimon 83,56, Sauerstoff 16,44.

Eigenschaften.

Das Antimonoxyd ist ein weisses Pulver, es wird beim Erhitzen gelb, schmilzt bei höherer Temperatur und verflüchtigt sich in hohen Hitzegraden. Bei Luftzutritt erhitzt, nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in antimonsaures Antimonoxyd; es kann daher nur bei abgehaltener Luft sublimirt werden. Die durch Sublimation erhaltenen Krystalle sind grösstentheils Prismen des rhombischen Krystallsystems, theils aber auch reguläre Octaeder. Das Antimonoxyd ist somit dimorph. Da die arsenige Säure gleichfalls in diesen Krystallformen (s. S. 310) auftritt, so ist das Antimonoxyd mit jener isomorph.

In Wasser ist das Antimonoxyd nahezu unlöslich, ebenso in Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure; dagegen löst es sich in Chlorwasserstoffsäure, Weinsäure und Weinstein auf. Letztere Verbindung ist saures weinsaures Kali und das Salz, welches durch Auflösen des

Antimonoxyds in Weinstein entsteht, ist eins der wichtigsten Antimonialpräparate, welches dem Arzte und Pharmaceuten unter den Namen *Tartarus stibiatus* s. *emeticus*, *Kali stibiato-tartaricum* etc. bekannt ist.

Das Antimonoxyd ist eine schwache Basis und bildet mit Säuren die Antimonoxydsalze, in welchen man das einsäurige, sauerstoffhaltige Radical Antimonyl (SbO) annimmt. Gegen starke Basen aber verhält sich das Antimonoxyd wie eine schwache Säure und verbindet sich damit, indem es sich darin auflöst.

Vorkommen.

Das Antimonoxyd findet sich im Mineralreiche als Valentinit oder Weissspiessglanzerz in wohlausgebildeten, glänzenden Rhombensäulen des rhombischen Systems, als Senarmontit in regulären Octaedern krystallisirt, aber auch als erdigen, amorphen Ueberzug anderer Antimonerze (Antimonocker).

Darstellung.

Künstlich erhält man das Antimonoxyd, wenn man Antimon in einem schiefstehenden, lose bedeckten Tiegel erhitzt; die Wände des Tiegels bedecken sich dabei mit glänzenden Krystallen, den sogenannten Spiessglanzblumen. In den Krystallen trifft man beide obengenannte Krystallformen an. Auf nassem Wege erhält man das Antimonoxyd, wenn man eine Lösung von Dreifach-Chlorantimon mit kohlensaurem Natron fällt; es enthält noch Wasser gebunden und seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $Sb_2O_3 + H_2O$. Die Zersetzung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{2\,SbCl_3}_{\text{Dreifach-Chlor-antimon}} + \underbrace{3\,Na_2CO_3}_{\text{kohlensaures Natron}} = Sb_2O_3 + \underbrace{6\,NaCl}_{\text{Chlornatrium}} + \underbrace{3\,CO_2}_{\text{freie Kohlensäure}}$$

Das Antimonoxyd, besonders seine Salze, sind giftig und wirken brechenerregend.

Antimonsäuren.

Wie man sich die Meta- und Diphosphorsäure aus dem Phosphorsäureanhydrid durch Aufnahme der Elemente von 1, beziehentlich 2 Mol. Wasser entstanden vorstellen kann, so auch die Meta- und Diantimonsäure aus dem Antimonsäureanhydrid.

Der Metaphosphorsäure entspricht die Metaantimonsäure:

$$P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3$$
$$Sb_2O_5 + H_2O = 2\,HSbO_3;$$

der Di- oder Pyrophosphorsäure die Diantimonsäure:

$$P_2O_5 + 2\,H_2O = H_4P_2O_7$$
$$Sb_2O_5 + 2\,H_2O = H_4Sb_2O_7.$$

Eine der dreibasischen Phosphorsäure entsprechende Antimonsäure ist bis jetzt nicht bekannt. Zu bemerken ist noch, dass diese Ableitung

der Antimonsäuren aus dem Anhydrid eine nur schematische ist; dargestellt werden sie auf einem anderen Wege.

Einbasische Antimonsäure. Metaantimonsäure.

$HSbO_3$ — Empirische Formel. $HO\overset{v}{Sb}O_2$ — Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 171. Proc. Zusammensetzung: Wasserstoff 0,58, Antimon 71,34, Sauerstoff 28,08.

Eigenschaften.

Die Metaantimonsäure ist ein weisses, in Wasser kaum lösliches Pulver, das aber Lackmus röthet. Beim Erhitzen verliert es Wasser und verwandelt sich nach der Gleichung $2\,HSbO_3 - H_2O = Sb_2O_5$ in Antimonsäureanhydrid, welches ein blass citronengelbes, beim Erhitzen dunkler werdendes Pulver darstellt, das in Wasser sich ebenfalls nicht oder nur schwierig löst. Geglüht entwickelt das Anhydrid Sauerstoffgas und verwandelt sich in antimonsaures Antimonoxyd $(SbO)OSbO_2 = Sb_2O_4$, welches man, wie schon bemerkt, früher als eine besondere Oxydationsstufe, SbO_2, ansah.

Die Metaantimonsäure erhält man durch Behandlung des Antimons mit Salpetersäure oder Königswasser. Verpufft man ein Gemisch von Antimon und Salpeter und zieht die geschmolzene Masse zuerst mit lauwarmem Wasser aus, um das überschüssige Kali zu entfernen, so stellt der Rückstand ein Salz von der Zusammensetzung $KOSbO_2$ dar, das als das Kalisalz der Metaantimonsäure aufgefasst werden muss. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser löst sich dieses Salz allmählich auf und bleibt beim Verdampfen als gummiartige, umkrystallisirbare Masse zurück.

Die Diantimonsäure $= H_4Sb_2O_7$*) $= \left.\begin{matrix}HO\\HO\\HO\\HO\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}SbO\\SbO\end{matrix}\right\}O$, ist in

Eigenschaften.

Wasser und Säuren leichter löslich. Sie entsteht durch Zersetzung des Fünffach-Chlorantimons mit Wasser: $2\,SbCl_5 + 7\,H_2O = H_4Sb_2O_7 + 10\,HCl$. Ferner erhält man sie durch Zersetzung des diantimonsauren Kalis mit Chlorwasserstoffsäure. Das diantimonsaure Kali wird aber dargestellt, indem man die einbasische Antimonsäure mit Kalihydrat zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse in wenig Wasser löst; beim Erkalten scheiden sich prismatische Krystalle ab, die aus diantimonsaurem Kali, $K_4Sb_2O_7$, bestehen.

*) Gewöhnlich wird diese Säure unter dem Namen Metaantimonsäure beschrieben. Wenn man aber die Analogie der beiden Antimonsäuren mit der Meta- und Pyrophosphorsäure hervorheben will, so empfiehlt sich die hier gebrauchte Bezeichnung; s. oben Antimonsäuren.

Das diantimonsaure Kali giebt mit Natronsalzen einen unlöslichen Niederschlag; jedoch muss die Lösung zu diesem Zwecke immer frisch bereitet werden, da dieselbe nach und nach in eine solche von metaantimonsaurem Kali übergeht, dem die Eigenschaft, Natronsalze zu fällen, mangelt.

Antimon und Wasserstoff.

Es ist nur eine Verbindung des Antimons mit dem Wasserstoffe bekannt, welche aber die grösste Analogie mit dem Arsenwasserstoffe darbietet, das

Antimonwasserstoffgas.

H_3Sb.

Moleculargewicht = 125. Volumgewicht unbekannt. Proc. Zusammensetzung: Antimon 97,60, Wasserstoff 2,40.

Eigenschaften.

Das Antimonwasserstoffgas ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, das angezündet mit grünlich-weisser Flamme, aus welcher sich ein weisser Rauch erhebt, verbrennt. Sein Verhalten ist dem des Arsenwasserstoffs ganz analog. Lässt man es eine an einer Stelle glühende Röhre passiren, so zerfällt es in Wasserstoff und in Antimon, welches sich als glänzender Metallspiegel jenseits der erhitzten Stelle der Röhre abscheidet; hält man in die Flamme dieses Gases eine Porcellanplatte, so schlägt sich metallisches Antimon in Form dunkler Flocken darauf nieder. Der in beiden Fällen erzeugte Antimonspiegel unterscheidet sich aber von dem auf ähnliche Weise zu erzeugenden Arsenspiegel dadurch, dass er beim Behandeln mit unterchlorigsaurem Natron nicht verschwindet. Leitet man Antimonwasserstoffgas in eine Auflösung von salpetersaurem Silber, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von Antimonsilber, Ag_3Sb, ab; Arsenwasserstoff erzeugt darin gleichfalls einen schwarzen Niederschlag, der aber nur aus feinvertheiltem metallischem Silber besteht, während das Arsen zu arseniger Säure oxydirt wird.

Darstellung und Bildungsweisen.

Die Bildungsweisen bieten gleichfalls auffallende Analogien mit denen des Arsenwasserstoffs dar. Wird Zink bei Gegenwart von Antimonsauerstoffverbindungen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so entwickelt sich neben viel Wasserstoff Antimonwasserstoffgas; reiner und concentrirter, d. h. mit weniger Wasserstoffgas gemengt erhält man es durch Behandlung von Natriumamalgam mit einer concentrirten Lösung von Dreifach-Chlorantimon oder des Antimonzinks

mit verdünnter Schwefelsäure. Ganz rein konnte es aber bis jetzt nicht gewonnen werden; daher ist auch sein Volumgewicht, sowie seine volumetrische Zusammensetzung, unbekannt. Der Analogie nach zu schliessen, wäre letztere mit jener des Arsenwasserstoffs übereinstimmend.

Antimon und Chlor.

Man unterscheidet zwei den Oxyden proportionale Verbindungen:

$SbCl_3$ = Dreifach-Chlorantimon, Antimonchlorür,
$SbCl_5$ = Fünffach-Chlorantimon.

Dreifach-Chlorantimon. Antimonchlorür. Antimontrichlorid.

$SbCl_3$.

Moleculargewicht: 228,5. Proc. Zusammensetzung: Antimon 53,39, Chlor 46,61.

Eigenschaften.

Das Antimonchlorür stellt eine weisse, krystallinische, butterartige, bei 72° schmelzende und bei + 230° siedende Masse dar, welche ihrer Consistenz wegen von den älteren Chemikern Antimonbutter, *Butyrum Antimonii*, genannt wurde.

An der Luft zerfliesst es zu einer trüben Flüssigkeit; aber mit viel Wasser zusammengebracht, wird es unter Abscheidung eines weissen Niederschlages zersetzt, der unter dem Namen Algarothpulver früher in der Medicin als Emeticum Anwendung fand; derselbe hat eine je nach seiner Bereitung wechselnde Zusammensetzung; gewöhnlich ertheilt man ihm die Formel: $2 SbCl_3, 5 Sb_2O_3$. Wenn man das Antimonchlorür vor dem Vermischen mit Wasser mit einer concentrirten Lösung von Weinsäure oder auch mit Salzsäure versetzt, so kann es mit viel Wasser vermischt werden, ohne dass ein Niederschlag entsteht.

Darstellung.

Man erhält es durch Einwirkung von Chlor auf überschüssig vorhandenes Antimon, oder durch Auflösen von Dreifach-Schwefelantimon in Salzsäure, Verdampfen des Wassers und Destillation des Rückstandes. Sehr häufig stellt man es auch dar durch Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Antimon und 2 Thln. Quecksilberchlorid.

Anwendung.

Das Dreifach-Chlorantimon wirkt sehr ätzend, man wendet es daher in der Medicin als Aetzmittel an; es bildete einen Bestandtheil der früher gegen Krebs sehr gerühmten Landolphi'schen Aetzpasta. — In Auflösung dient das Antimonchlorür zum Bronziren des Eisens.

Fünffach-Chlorantimon. Antimonchlorid. Antimonpentachlorid.

$SbCl_5$.

Moleculargewicht = 299,5. Proc. Zusammensetzung: Antimon 40,41, Chlor 59,59.

Das Antimonchlorid ist eine farblose, schwere, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen Chlor abgiebt und sich in Antimonchlorür verwandelt. Auch an andere Stoffe, namentlich organische, giebt es leicht einen Theil seines Chlors ab. Mit Wasser zerfällt es unter starker Erhitzung in Chlorwasserstoff und Diantimonsäure (s. S. 328). Da das Fünffach-Chlorantimon sich leicht in Antimonchlorür verwandelt, unter Abgabe von zwei Atomen Chlor, so findet es häufig zur Erzeugung von Chlorderivaten organischer Körper Verwendung.

Das Antimonchlorid bildet sich beim Verbrennen des Antimons in Chlorgas bei Ueberschuss des letzteren. Antimon als Pulver in eine Flasche mit überschüssigem Chlor geschüttelt, verbrennt mit grossem Glanze zu Chlorid.

Von Verbindungen des Antimons mit Jod und Brom ist nur je eine bekannt, nämlich das Dreifach-Brom- und Dreifach-Jodantimon. Ersteres sublimirt in farblosen Nadeln, letzteres bildet eine braunrothe, krystallinische Masse. Beide Elemente vereinigen sich mit Antimon direct; Fünffach-Brom- und Jodverbindungen des letzteren sind nicht bekannt.

Antimon und Schwefel.

Die Verbindungen des Antimons mit Schwefel sind gleichfalls den Oxyden proportional zusammengesetzt. Es giebt nämlich:

Sb_2S_3 = Dreifach-Schwefelantimon,
Sb_2S_5 = Fünffach-Schwefelantimon.

Beide Verbindungen sind Sulfosäuren und bilden mit Schwefelalkalien lösliche Sulfosalze.

Dreifach-Schwefelantimon. Antimonsulfür.

Sb_2S_3 — Empirische Formel.

$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{Sb}S\\ \overset{III}{Sb}S\end{matrix}\right\}S$$

Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 340. Proc. Zusammensetzung: Antimon 71,80, Schwefel 28,20. Spec. Gew. 4,6 bis 4,7.

Eigenschaften des natürlich vorkommenden.

Das Dreifach-Schwefelantimon ist das im Mineralreiche am häufigsten vorkommende Antimonerz und ist unter den Namen Antimonit, Grauspiessglanzerz oder Antimonglanz bekannt. Es bildet meist lange, säulenartige Krystalle des rhombischen Systemes oder krystallinischblätterige und strahlige Massen von ausgesprochenem Metallglanze und blei- oder stahlgrauer Farbe. Es ist spröde, leicht schmelzbar und in stärkerer Hitze bei Luftabschluss flüchtig. Wird es in geschmolzenem Zustande plötzlich abgekühlt, so stellt es eine dunkelbraune, amorphe Masse dar, welche ein etwas geringeres Volumgewicht zeigt und Nichtleiter der Elektricität ist, während das ursprüngliche Schwefelantimon die Elektricität leitet.

An der Luft erhitzt (geröstet), bildet sich Schwefeldioxyd, das entweicht, und Antimonoxyd, letzteres tritt mit dem unzersetzt gebliebenen Schwefelantimon in Verbindung. Eine derartige Verbindung ist das Spiessglanzglas (*Vitrum antimonii* der älteren Chemiker), welches man durch unvollständiges Rösten des Grauspiessglanzerzes und Zusammenschmelzen der oxydirten Masse als einen glasartigen, braunen bis hyacinthrothen Körper erhält. Eine ähnliche Verbindung kommt ferner im Mineralreiche als Pyrostibit oder Rothspiessglanzerz in rothen Krystallen vor, dessen Zusammensetzung der Formel $Sb_2O_3, 2Sb_2S_3$ entspricht.

Hepar und *Crocus Antimonii*, sowie der *Kermes minerale* sind obsolete pharmaceutische Präparate, die der Hauptmasse ihrer Bestandtheile nach gleichfalls als Oxysulfurete des Antimons, d. h. als Verbindungen von Antimonsulfür und Antimonoxyd anzusehen sind. Namentlich stand in früherer Zeit der Kermes als Heilmittel in grossem Ansehen. Seine Wirkung ist der des Fünffach-Schwefelantimons ähnlich (s. d.), aber sie ist viel heftiger und veranlasst leicht Erbrechen und Durchfall.

In concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst sich das Antimonsulfür unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, dem kein Wasserstoff beigemengt ist (s. S. 203), zu Antimonchlorür auf. Durch Wasserstoffgas wird es in der Hitze, indem sich Schwefelwasserstoff bildet, reducirt. Das Antimonsulfür lässt sich künstlich durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile oder durch Zersetzung des Antimonchlorürs oder löslicher Antimonoxydsalze mit Schwefelwasserstoff darstellen. Auf letztere Weise

gewonnen, bildet es einen schön orangerothen Niederschlag; geschmolzen und wieder erstarrt, wird es krystallinisch und ist es dem rohen Schwefelantimon vollkommen gleich. Mit dem Einfach-Schwefelkalium oder -Schwefelnatrium bildet das Dreifach-Schwefelantimon lösliche Verbindungen, in welchen es die Rolle einer Sulfosäure spielt. Die Sufoantimonite können als den Sulfoarseniten (s. S. 319) analog constituirt aufgefasst werden.

Das durch Ausschmelzen aus den Gesteinen gewonnene rohe Schwefelantimon (*Antimonium crudum*) ist beinahe immer arsenhaltig. Es werden daher die aus solchem Schwefelantimon dargestellten Präparate meist auch arsenhaltig.

Weitere mineralische Verbindungen.

Schwefelantimon bildet ferner einen Bestandtheil sehr zahlreicher Mineralien, in denen es mit anderen Schwefelmetallen verbunden ist. So kommt es mit Schwefelblei als Zinkenit, Plagionit und Jamesonit vor, ferner als Boulangerit, Geokronit, Kilbrickenit vor; mit Schwefelsilber bildet es das dunkle Rothgiltigerz und den Miargyrit, mit Schwefeleisen den Berthierit. Mit Schwefelkupfer und Schwefelblei den Bournonit. Mit Schwefelsilber und Schwefelblei das Schilfglaserz, mit Schwefelkupfer, Schwefelsilber und Schwefelarsen den Polybasit. — Als eine besondere Gruppe von isomorphen Mischungen müssen die Fahlerze betrachtet werden; nach Rammelsberg entspricht ihre Zusammensetzung der allgemeinen Formel $(MS)_4 R_2 S_3$, worin M vorwaltend durch Kupfer, Cu, dann durch Eisen, Fe, Zink, Zn, Quecksilber, Hg, und Silber, Ag_2, R_2 durch Arsen und Antimon vertreten wird.

Fünffach-Schwefelantimon. Antimonsulfid.

Syn. Goldschwefel, *Sulfur auratum Antimonii, Antimonium sulfuratum aurantiacum, Sulfur stibiatum aurantiacum etc.*

Empirische Formel.	Rationelle Formel.
Sb_2S_5	$\left.\begin{array}{l}\overset{v}{Sb}S_2\\ \overset{v}{Sb}S_2\end{array}\right\}S$

Moleculargewicht = 404. Proc. Zusammensetzung: Antimon 60,39, Schwefel 39,61.

Eigenschaften.

Das Fünffach-Schwefelantimon stellt ein schön orangerothes, lockeres Pulver dar, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt, noch sich in Wasser löst. Bei Luftabschluss erhitzt, zerfällt es in Antimonsulfür und Schwefel. Beim Kochen mit Salzsäure scheidet sich Schwefel ab und Antimon wird unter Schwefelwasserstoffentwickelung als Antimonchlorür gelöst; in Aetzalkalien löst es sich leicht auf, ebenso in den Schwefelverbindungen der Alkalien.

Das Antimonsulfid ist eine wohlcharakterisirte, dreibasische Si
säure und verbindet sich mit Sulfobasen zu Sulfosalzen. Gewi
lich wird es aus einem solchen, dem Antimonsulfid-Schwefelnatr

Darstellung. oder Natriumsulfantimoniat, $Na_3SbS_4 + 9H_2O$, dargestellt. Di
Salz, das nach dem Namen seines Entdeckers als das Schlippe'i
bekannt ist, wird in kaltem Wasser aufgelöst und die klare, filt
Lösung mit einer Säure, gewöhnlich Salzsäure, zersetzt. Die Zersetz
ist begleitet von einer reichlichen Schwefelwasserstoffentwickelung
muss deshalb unter einem guten Abzuge oder im Freien vorgenom
werden. Der dabei stattfindende Vorgang wird durch folgende Gleich
veranschaulicht:

$$2Na_3SbS_4 + 6HCl = 3H_2S + Sb_2S_5 + 6NaCl.$$

Auch durch Fällen einer sauren Antimonsäurelösung mit Schwe
wasserstoff kann das Fünffach-Schwefelantimon erhalten werden; d
ist nur obige Darstellungsweise die von den Pharmacopoeen recipirte

Anwendung. Das Fünffach-Schwefelantimon wird von den Aerzten unter ei
der obigen Bezeichnungen ordinirt. Es gilt als ausgezeichnetes Exp
torans, welches zugleich den Hustenreiz mindert. Dieses und and
Antimonpräparate sollen, analog dem Phosphor und Arsen, bei länger
Gebrauche fettige Degeneration verschiedener Gewebe nach sich zieh

Antimon und andere Elemente.

Dem Drei- und Fünffach-Schwefelantimon entspricht ein Di
und Fünffach-Selenantimon: Sb_2Se_3 und Sb_2Se_5; auch ist eine d
Schlippe'schen Salze entsprechende Selenverbindung bekannt.
Phosphor bildet Antimon ein zinnweisses Antimonphosphid. —
Allemontit, $SbAs_3$, ist eine in der Natur vorkommende Verbindung
Antimons mit Arsen.

Beziehungen der Elektricität zur Affinität. Elektr chemische Theorie der Affinität.

Durch den elektrischen Funken wird in vielen Fällen die chemis
Vereinigung von Stoffen bewirkt. Hierher gehören die Vereinigung
Sauerstoff und Wasserstoff, von Chlor und Wasserstoff vermittelst
selben, ferner die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff, welche
tritt, wenn man längere Zeit durch das Gemenge der beiden (

elektrische Funken schlagen lässt, und andere Beispiele mehr. Viel häufiger aber ist es der Fall, dass durch Contact-Elektricität die Affinität der zu einem zusammengesetzten Körper verbundenen Elemente aufgehoben und so ein Zerfallen der Verbindung in ihre Bestandtheile bewirkt wird.

Wir kennen kein mächtigeres Mittel, zusammengesetzte Stoffe in ihre Bestandtheile zu zerlegen, als den galvanischen Strom und man hat durch dieses Mittel Verbindungen zerlegt, die allen übrigen Versuchen der Zerlegung einen bis dahin unbesiegbaren Widerstand entgegensetzten. So gelang es Davy 1807, Kali und Natron, deren zusammengesetzte Natur man zwar vermuthet hatte, deren Zerlegung indess noch Niemandem gelungen war, durch den galvanischen Strom in ihre Metalle und Sauerstoff zu zerlegen. Das Gleiche gelang ihm 1808 bei dem Baryt, dem Strontian, dem Kalk und der Magnesia.

Die Zerlegung eines zusammengesetzten Körpers durch den Strom wird Elektrolyse oder elektrolytische Zersetzung genannt. Sie erfolgt stets in der Weise, dass chemische Verbindungen, die sich entweder in geschmolzenen oder vermittelst eines Auflösungsmittels im flüssigen oder auch im gasigen Zustande befinden, durch den Strom so zersetzt werden, dass sich der eine Bestandtheil der Verbindung an dem + Pole, der andere am — Pole ausscheidet und ansammelt. Diejenigen Bestandtheile, welche sich am + Pole abscheiden, heissen elektronegative, jene, welche sich am — Pole abscheiden, elektropositive. Der positive oder + Pol heisst Anode, der negative oder — Pol Kathode. Die Bestandtheile des Elektrolyten werden Jonen genannt und zwar der am + Pol oder der Anode sich ausscheidende Anion und der am — Pol oder der Kathode sich ansammelnde Kathion.

Aus den elektrolytischen Zersetzungserscheinungen geht hervor, dass Beziehungen zwischen der Elektricität und der chemischen Affinität bestehen müssen. Schon Davy, dem wir die eben erwähnten, höchst wichtigen Beobachtungen über elektrolytische Zersetzungen verdanken, hat den Versuch gemacht, diesen Zusammenhang darzulegen und eine elektrochemische Theorie der Affinität aufzustellen. Vollendeter als die elektrochemische Theorie Davy's ist die des Berzelius. Derselbe hatte im Vereine mit Hisinger 1803 die höchst interessante Entdeckung gemacht, dass, wenn durch Salzlösungen die Entladung der galvanischen Säule vor sich geht, eine Zersetzung der gelösten Salze in der Weise stattfindet, dass an dem negativen Pole Metalle, Wasserstoff und Basen, an dem positiven Säuren, Sauerstoff und überhaupt oxydirte Körper sich ausscheiden. Eine ähnliche Beobachtung hatten 1800 Nicholson und Carlisle gemacht; sie nahmen nämlich wahr, dass das Wasser durch den galvanischen Strom in seine beiden Bestandtheile zerlegt wird.

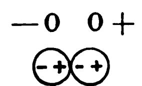
In der Theorie Berzelius' wird die Affinität der Körper nicht als oberste Ursache, sondern als Wirkung und zwar der Elektricität aufgefasst. Ihre Grundsätze sind folgende. 1. Einfache und zusammengesetzte Atome

(Radicale) sind elektrisch-polarisch, d. h. sie enthalten immer beide Elektricitäten. Der eine Pol hat meist eine überwiegende Kraft. Nach der Art des vorherrschenden Pols unterscheidet man elektropositive und elektronegative Körper. 2. Je mehr die Polarität eines Körpers ausgesprochen ist, um so mehr überwiegt die Intensität der einen Polkraft; um so grösser ist auch das Vereinigungsbestreben namentlich mit solchen Körpern, welche die entgegengesetzte Polarität vorherrschend haben. Der stärkste elektropositive Körper, das Kalium, vereinigt sich mit dem stärksten elektronegativen Körper, dem Sauerstoff, mit einer Kraft, die grösser ist als jede, mit der andere chemische Verbindungen entstehen. Direct kann diese Kraft nur durch den elektrischen Strom aufgehoben werden. 3. Die Atome, welche sich vereinigen, ziehen sich mit ihren entgegengesetzten vorherrschenden Polen an, legen sich mit diesen, wenn sie frei beweglich sind, an einander und halten sich mit einer Kraft gebunden, welche der Intensität der entgegengesetzten Polkräfte entspricht. Bei der Vereinigung eines Atoms mit mehreren anderen von entgegengesetzter Elektricität werden durch die Pole der letzteren eine gleiche Anzahl von Polen bei ersteren hervorgerufen. 4. Wenn die sich vereinigenden Körper keine entgegengesetzte Pole vorherrschend haben, so ruft der Körper, welcher überhaupt die grösste Polarität hat, die entgegengesetzte bei dem weniger stark polaren hervor. So gehören Zink und Kupfer zu den elektropositiven Körpern; aber Zink ist dies in höherem Grade als Kupfer; bei Berührung des Zinks mit Kupfer wird deshalb bei diesem die negative Elektricität hervorgerufen.

5. Die Polarität zusammengesetzter Radicale und von Verbindungen wird bedingt durch die ihrer Grundstoffe. Sind beide Atome elektropositiv, so ist es die Verbindung ebenfalls; sind beide elektronegativ, so folgt für die Verbindung letzteres: ein stark positives Atom giebt mit einem negativen eine elektropositive Verbindung; mit mehreren elektronegativen Atomen vereinigt, wird die Verbindung mehr und mehr elektronegativ. 6. Die Wärmeentwickelung, welche bei der chemischen Vereinigung auftritt, beruht auf dem Ausgleich der + E. und der — E. zu 0 E. Diese Erscheinung ist ganz analog der Licht- und Wärmeentwickelung, welche eintritt, wenn elektrische Ströme durch Leiter von zu geringer Capacität sich ausgleichen. 7. Die frei werdende Wärme kann aber nicht von den entgegengesetzten Elektricitäten der mit einander verbundenen Pole herrühren, da sonst die Ursache der Vereinigung aufhören würde. Ob dieselbe von dem Ausgleich der Elektricitäten an den freien abgekehrten Polen herrührt, können wir nicht mit Bestimmtheit angeben. In diesem Falle würde sich letztere ähnlich den freien Polen einer Metallbelegung auf einem Elektrophor verhalten. 8. Da die Polarität durch Zunahme der Wärme erhöht, durch Abnahme derselben vermindert wird, so ist es sehr wahrscheinlich, dass bei Abwesenheit aller Wärme, bei dem absoluten Nullpunkte, auch jede polarische Eigen-

schaft fehle. 9. Wenn die vereinigten Körper aus irgend einer Ursache, sei es durch Zuführung von Elektricität oder von Wärme, die in elektrische Spannkraft verwandelt wird, wieder in den ursprünglichen elektrischen Zustand zurück versetzt werden, welcher durch ihre Vereinigung aufgehoben wurde, so müssen sie sich wieder trennen und mit ihren ursprünglichen Eigenschaften wieder zum Vorschein kommen.

Von dem Sauerstoff behauptete Berzelius, dass er der elektronegativste aller Körper sei. Denn da er sich niemals gegen irgend einen anderen Körper positiv verhalte, und es nach allen bisher bekannten chemischen Erscheinungen wahrscheinlich sei, dass kein Element unseres Erdkörpers in höherem Grade elektronegativ sein könne, als der Sauerstoff, so legten wir ihm absolute Negativität bei. Diese Voraussetzung Berzelius' von der absoluten Negativität des Sauerstoffs können wir heute, weil mit unseren übrigen Theorien unvereinbar, nicht mehr beibehalten. Denn nehmen wir an, wozu uns alle bis jetzt bekannten Thatsachen zwingen, dass der freie Sauerstoff, gleichwie alle übrigen freien Elemente, eine chemische Verbindung von zwei Sauerstoffatomen ist, so ist es auch durchaus nothwendig, das Molecül Sauerstoff nach Art aller übrigen Molecüle constituirt vorzustellen. Demgemäss müssen wir annehmen, dass die beiden Sauerstoffatome im Molecül durch ihren elektrochemischen Gegensatz vereinigt seien:



Daraus folgt, dass auch der Sauerstoff, analog allen übrigen Elementen, elektrisch-polarisch sich verhalten müsse. Zu demselben Schlusse gelangen wir, wenn wir nach der Auffassung Kolbe's und Blomstrand's den Sauerstoff als Copula zwischen elektronegativen und elektropositiven Radicalen betrachten. Hierauf werden wir bei der Theorie der Säuren und Salze näher eingehen. In allen übrigen Punkten ist die Theorie Berzelius' ebenso berechtigt, als sie es zur Zeit ihrer Aufstellung war; ja sie erweist sich gerade da als Leitstern, wo andere Vorstellungen uns im Stiche lassen oder gar auf Irrwege führen.

Die zu der damaligen Zeit bekannten 53 Grundstoffe hat dann Berzelius nach Art der Verbindung, welche diese mit dem Sauerstoff eingehen, in zwei Reihen in der Weise geordnet, dass alle Elemente, welche mit dem Sauerstoff eine elektronegative Verbindung bilden, zu den elektronegativen Elementen zählen; dass die aber, welche mit dem Sauerstoff elektropositive Verbindungen, wenn auch nur in ihren niedrigeren Oxydationsstufen eingehen, in die Reihe der elektropositiven Elemente gestellt sind. Innerhalb jeder Reihe aber verhält sich jedes vorhergehende Element zu dem nachfolgenden elektronegativ und dieses elektropositiv. Die wichtigsten Elemente dieser zwei Reihen sind:

— E.	Sauerstoff		Gold
	Schwefel		Platin
	Selen		Quecksilber
	Stickstoff		Silber
	Fluor		Kupfer
	Chlor		Zinn
	Brom		Blei
	Jod		Kobalt
	Phosphor		Nickel
	Arsenik		Eisen
	Chrom		Zink
	Bor		Mangan
	Kohlenstoff		Aluminium
	Antimon		Magnesium
	Kiesel		Calcium
	Wasserstoff		Strontium
			Baryum
			Lithium
			Natrium
		+ E.	Kalium

Die Elemente der — Reihe bezeichnet man gewöhnlich als Metalloide, die der + Reihe als Metalle. Aus der Stellung, welche der Wasserstoff einnimmt, geht hervor, dass er die Grenzlinie zwischen beiden Reihen bildet. Die Thatsachen, welche wir S. 64 kennen gelernt haben, könnten uns sogar berechtigen, dem Wasserstoff die oberste Stelle bei den Metallen einzuräumen. Jedenfalls ist so viel sicher, dass der Wasserstoff eben so gut als elektropositiv wie als elektronegativ angesehen werden darf und dass die elektrochemische Rolle, welche er jeweilig in den Verbindungen spielt, durchaus von der Natur der mit ihm verbundenen Elemente abhängt. Dies werden wir später deutlich einsehen.

Valenz oder Werthigkeit der Elementaratome.

A. Der elektropositive Wasserstoff als Maasselement.

Der elektropositive Wasserstoff vereinigt sich mit den elektronegativen Elementen in verschiedenen Verhältnissen und zwar lassen sich vier solcher Verbindungsweisen unterscheiden:

1. Mit den halogenen Elementen vereinigt sich derselbe in dem Atomverhältniss 1 : 1; es entstehen dadurch:

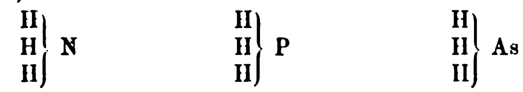
$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\Fl\end{matrix}\right\}$
Chlorwasserstoff	Bromwasserstoff	Jodwasserstoff	Fluorwasserstoff.

2. Mit den Elementen Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur vereinigt er sich in dem Verhältniss 2 At. : 1 At.:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Se$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Te$

Wasser Schwefelwasserstoff Selenwasserstoff Tellurwasserstoff.

3. Mit den Elementen Stickstoff, Phosphor und Arsen bildet er Verbindungen, welche das Atomverhältniss 3 : 1 aufweisen:



Ammoniak Phosphorwasserstoff Arsenwasserstoff.

4. Mit Kohlenstoff und Silicium vereinigt sich der Wasserstoff in dem Verhältniss von 4 At. : 1 At.:



Sumpfgas Siliciumwasserstoff.

In allen diesen Verbindungen ist auf Grund der elektrochemischen Spannungsreihe der Wasserstoff als elektropositiver, die anderen Elemente dagegen als elektronegativer Bestandtheil anzusehen. Elemente, von denen 1 At. mehr als 4 At. Wasserstoff zu binden vermag, sind bis jetzt nicht bekannt. Da nun andererseits fast keine Verbindung bekannt ist, in welcher auf 1 At. Wasserstoff mehr als 1 At. des anderen Elementes enthalten ist, so sind wir berechtigt, dem Wasserstoff die geringste chemische Sättigungscapacität (Werthigkeit, Valenz) beizulegen. Wir setzen deshalb die Valenz des Wasserstoffs = 1 und benutzen ihn gleichsam als Maass, um die Sättigungscapacität der übrigen Elemente darnach zu bestimmen. Aus der obigen Zusammenstellung geht nun hervor, dass 1 At. Wasserstoff sich mit 1 At. Chlor, Jod, Brom oder Fluor, 2 At. Wasserstoff mit 1 At. Sauerstoff, Schwefel etc., 3 At. Wasserstoff mit 1 At. Stickstoff, Phosphor etc., 4 At. Wasserstoff mit 1 At. Kohlenstoff oder Silicium sich chemisch vereinigen.

Deshalb bezeichnen wir die Elemente der ersten Gruppe in Bezug auf Wasserstoff als einwerthig oder einatomig (monaffin), die der zweiten in derselben Hinsicht als zweiwerthig oder zweiatomig (diaffin), die der dritten als dreiwerthig oder dreiatomig (triaffin), die der vierten als vierwerthig oder vieratomig (tetraffin).

B. Der elektronegative Sauerstoff als Maasselement.

Eine viel grössere Mannigfaltigkeit der atomistischen Verbindungsweisen offenbart sich, wenn wir den Sauerstoff als Maasselement zu Grunde legen. Es liegt im Begriff Maass, dass es als unveränderlich

angesehen werde. Aus der Verbindungsweise des Sauerstoffs mit Wasserstoff ging hervor, dass derselbe als zweiwerthig anzusehen ist. Wenn wir nun vorhin den elektropositiven Wasserstoff als constant einwerthig betrachteten, so wollen wir nunmehr den elektronegativen Sauerstoff als constant zweiwerthig ansehen und untersuchen, wie sich nach diesem Maasse die Werthigkeit der obigen Elemente gestaltet.

Mit dem Chlor bildet der Sauerstoff (S. 132) folgende Oxyde:

Cl_2O	Cl_2O_3	ClO_2
Chlormonoxyd	Chlortrioxyd	Chlortetroxyd

In der ersten Verbindung fungirt demnach das Chlor als ein-, in der zweiten als drei-, in der dritten als vierwerthig. Ausserdem existirt ein Chlorsäurehydrat $HClO_3$, in welchem das Chlor als fünfwerthig und eine Ueberchlorsäure, in der es als siebenwerthig auftritt. Der Chlor- und Ueberchlorsäure entspricht eine Brom- und Ueberbromsäure, ferner eine Jod- und Ueberjodsäure, in welchen Verbindungen beide Elemente gleichfalls mit fünf, beziehentlich mit sieben Anziehungswerthen fungiren (vergl. S. 133, 134, 148, 155 und 157).

Mit dem Schwefel, Selen und Tellur bildet der Sauerstoff folgende Verbindungen:

SO_2	SeO_2	TeO_2
Schweflig-	Selenig-	Tellurigsäure - Anhydrid.

In diesen Verbindungen sind die drei genannten Elemente vierwerthig; in den

SO_3	SeO_3	TeO_3
Schwefelsäure-	Selensäure- (hypothetisch)	Tellursäure-Anhydrid

dagegen sind sie sechswerthig. Dasselbe gilt von den entsprechenden Hydraten. Weitere Verschiedenheiten zeigen sich bei den Polythionsäuren, worüber S. 189 berichtet worden ist.

Mit dem Stickstoff verbindet sich der Sauerstoff in fünf Verhältnissen:

N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
Stickstoffmon-	-di-	-tri-	-tetr-	-pentoxyd,

in welchen derselbe demnach als ein-, zwei-, drei-, vier- und fünfwerthig auftritt. Dem Stickstofftrioxyd entspricht ein Phosphor- und Arsentrioxyd, dem Stickstoffpentoxyd ein Phosphor- und Arsenpentoxyd, woraus folgt, dass Phosphor und Arsen gleichfalls als drei- und fünfwerthig in Verbindung mit Sauerstoff fungiren.

In dem Kohlenoxyd, CO, ist der Kohlenstoff zweiwerthig, in der Kohlensäure vierwerthig; das letztere gilt auch von dem Silicium in der Kieselsäure. In diesen beiden Sauerstoffverbindungen besitzt also der Kohlenstoff und das Silicium dieselbe Valenz wie in ihren Wasserstoffverbindungen.

Eine zwar bei weitem nicht so mannigfaltige, aber doch nicht ganz ausser Acht zu setzende Verschiedenheit der atomistischen Verbindungsweise zeigt sich, wenn wir die Valenz des elektronegativen Chlors $= 1$ setzen und darnach die Werthigkeit der damit verbundenen Elemente

bemessen. So existirt ein Schwefelmonochlorid, S_2Cl_2, ein Schwefeldichlorid, SCl_2, und ein Schwefeltetrachlorid, SCl_4, vom Selen und Tellur sind nur die Dichloride und Tetrachloride bekannt.

Vom Phosphor kennen wir ein Trichlorid, PCl_3, und Pentachlorid, PCl_5, vom Arsen nur ein Trichlorid, $AsCl_3$. Dem Grubengas entspricht der Vierfach-Chlor-Kohlenstoff und dem Siliciumwasserstoff, H_4Si, das Vierfach-Chlorsilicium, $SiCl_4$. — Fast dieselben Verbindungsformen beobachten wir bei den Bromiden und Jodiden der genannten Elemente.

Sehr viele Sauerstoff- und Chlorverbindungen besitzen die Eigenschaft, Sauerstoff und Chlor leicht und unmittelbar aufzunehmen und so Verbindungen zu erzeugen, in welchen der Sättigungscapacität für Sauerstoff und Chlor vollkommen Genüge geleistet wird. Wir nennen erstere Verbindungen ungesättigte, letztere gesättigte. In diesem Sinne sind das Kohlenoxyd, CO, die schweflige Säure, SO_2, das Phosphortrioxyd, P_2O_3, viele Metalloxyde und Chloride ungesättigte Verbindungen. Denn das Kohlenoxyd verbrennt, angezündet, zu Kohlensäure, CO_2, oder vereinigt sich direct mit freiem Chlor, Cl_2, zu Phosgengas, $COCl_2$. Leitet man schweflige Säure und Sauerstoff über mässig erhitzten platinirten Asbest, so bildet sich unmittelbar Schwefelsäureanhydrid, SO_3. Auch vereinigt sich schweflige Säure, analog dem Kohlenoxyd, mit freiem Chlor zu Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2. Phosphortrioxyd entzündet sich sehr leicht von selbst und verbrennt zu Phosphorpentoxyd u. s. w. Ueberhaupt findet sich bei allen einfachen und zusammengesetzten Radicalen eine grosse Neigung, sich mit elektronegativen Elementen zu verbinden, während ihre Verwandtschaft zu elektropositiven, insbesondere zu Wasserstoff, sehr gering ist und fast immer indirect, durch Vermittelung anderer Stoffe oder Zuführung von Wärme, in Function tritt, also gleichsam erst erweckt werden muss. So ist die Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs, Phosphors, Arsens, Schwefels, Selens, Tellurs etc. für Sauerstoff und, mit Ausnahme des Kohlenstoffs, auch für Chlor sehr gross, sehr gering aber für Wasserstoff. Elemente aber, welche selbst sehr elektronegativ sind, wie Chlor, Jod, Brom, vereinigen sich auch mit Sauerstoff nicht direct und es bedarf hier der Dazwischenkunft stark elektropositiver Körper der Metalle und ihrer Oxyde, um die latenten Affinitäten in Bewegung zu setzen.

Ist eine ungesättigte Verbindung fähig, innerhalb einer anderen Verbindung die Rolle eines Elementes, insbesondere die des Wasserstoffs, zu spielen, so nennen wir dieselbe ein zusammengesetztes Radical. Viele dieser Radicale, insbesondere solche, welche die Function von nur einem Atom Wasserstoff übernehmen können, d. h. einwerthig sind, kennen wir im freien Zustande nicht. Denkt man sich von der Verbindung Grubengas, CH_4, ein Atom Wasserstoff weg, so erhält man die Formel eines einwerthigen Radicals, des Methyls CH_3, das uns nur in Verbindungen, in welchen es die Rolle von einem Atom Wasserstoff spielt, bekannt ist. Das, was man früher für freies Methyl angesehen hatte, war

das Molecül desselben $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C = C_2H_6$. Ebenso existirt nicht im freien Zustande das Radical Amid, H_2N, welches sich zu dem Ammoniak verhält wie das Methyl zum Grubengase.

Dagegen kennen wir ungesättigte Verbindungen, welche als zweiwerthige Radicale fungiren, auch im freien Zustande. So wirkt die Verbindung, welche wir im freien Zustande als Kohlenoxyd bezeichnen, in allen Carbonsäuren und den darauf zurückzuführenden Verbindungen, als zweiwerthiges Radical. Dasselbe ist der Fall bei der schwefligen Säure, die in der Schwefelsäure, in den Sulfonsäuren und Sulfonen als zweiwerthiges Radical auftritt. Als einwerthiges Radical fungirt das Stickstofftetroxyd, NO_2, in der Salpetersäure.

Nehmen wir nun an, was gegenwärtig noch nicht völlig bewiesen ist, das freie Kohlenoxyd und die freie schweflige Säure seien identisch mit dem Radical der Carbonsäuren, der Aldehyde und Ketone, beziehentlich der Schwefelsäure und ihrer Abkömmlinge, so ist es sehr merkwürdig, dass diese Radicale sich zwar sehr leicht mit freiem Chlor und Sauerstoff direct vereinigen, nicht aber mit freiem Wasserstoff und den entsprechenden Kohlenwasserstoffen. So entsteht direct aus freiem Chlor und Kohlenoxyd das Phosgengas:

$$CO + Cl_2 = CO \left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right. .$$

Nicht aber entsteht direct aus Kohlenoxyd und Wasserstoff der Formaldehyd:

$$CO + H_2 = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} CO \text{ (Formaldehyd).}$$

Ebenso wenig entsteht durch directe Vereinigung von Grubengas (Methylwasserstoff) $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\}$ und Kohlenoxyd der Essigsäurealdehyd:

$$CO + \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} CO \text{ (Essigsäurealdehyd)}$$

oder aus Dimethyl und Kohlenoxyd Aceton:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} + CO = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} CO \text{ (Aceton).}$$

Ganz ähnlich verhält sich die freie schweflige Säure; sie bildet mit freiem Chlor ganz leicht Sulfurylchlorid:

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2.$$

Dagegen scheint die Verbindung, welche dem Formaldehyd $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} SO_2$ entspräche, gar nicht zu existiren. Dagegen existirt das dem Aceton entsprechende Dimethylsulfon, $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} SO_2$. Es ist aber unmöglich, diese

Verbindung durch directe Vereinigung von Dimethyl, $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}$, und schwefliger Säure zu erzeugen.

Der Anfänger hat diesen Darlegungen, zu deren Verarbeitung er jetzt wahrscheinlich noch nicht ganz befähigt ist, wenigstens das Eine zu entnehmen, *dass ein fundamentaler Unterschied darin besteht, ob ein zusammengesetztes Radical mit elektropositiven oder elektronegativen Elementen sich absättigt. Die aus ersterer Verbindungsart sich ergebenden Verbindungen entstehen entweder immer auf Umwegen oder unter Aufnahme von Wärme, die aus letzterer immer direct und unter Production von Wärme. Denselben Unterschied haben wir oben bei den Verbindungsformen der einfachen Radicale angetroffen.* In der Verkennung dieses Unterschiedes haben wir auch den Fundamentalfehler der sogenannten modernen Chemie vor uns.

Es muss noch angedeutet werden, dass die Sättigung der einfachen Radicale durch elektropositive Elemente eine Erhöhung, die Sättigung durch elektronegative Elemente eine Erschöpfung der chemischen Energie bedeutet. Denn um z. B. das Grubengas zu verbrennen, bedarf man vier Atome Sauerstoff:

$$H_4C + 4O = 2H_2O + CO_2$$

und die bei der chemischen Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff aufgenommene Energie wird in Form von Wärme frei. Dagegen ist die chemische Energie der dem Grubengase entsprechenden Kohlensäure in dieser Hinsicht $= 0$: der Kohlenstoff ist völlig verbrannt und producirt deshalb keine Wärme mehr.

Es erscheint zweckmässig, die Symbole der einfachen und zusammengesetzten Radicale mit einem ihre Werthigkeit anzeigenden Zeichen zu versehen. Man ist übereingekommen, diese Zeichen gleichsam als Exponenten den Symbolen an der rechten Seite derselben und oben entweder römischen Ziffern oder in Verticalstrichen beizufügen und daher zu schreiben:

$$\overset{I}{Cl} \text{ oder } Cl', \overset{I}{H}O \text{ oder } HO', \overset{II}{O} \text{ oder } O'', \overset{II}{S}O_2 \text{ oder } SO_2'', \overset{III}{N} \text{ oder } N''',$$

$$\overset{III}{P}O \text{ oder } PO''', \overset{IV}{C} \text{ oder } C''''.$$

Jeder Strich oder jede I bedeutet eine Verwandtschaftseinheit (Affinität).

Die ungleiche Werthigkeit der Elementaratome giebt sich nicht nur bei der chemischen Synthese zu erkennen, sondern ebenso deutlich bei chemischen Umsetzungen, bei der Ersetzung eines Atoms einer Verbindung durch ein anderes. Die ungleiche Werthigkeit wird dann durch die ungleiche Anzahl von Atomen der zersetzenden Elemente gemessen. Dies wird sofort durch die unten stehenden, die Zersetzung des Jodwasserstoffs, des Wassers, des Ammoniaks und des Grubengases durch Chlor atomistisch ausdrückenden, Formelgleichungen klar:

Jodwasserstoff . . . . $\overset{I}{H}\overset{}{J} + \overset{I}{Cl} = H\overset{I}{Cl} + \overset{I}{J}$,

Wasser . . . . $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\overset{II}{O} + \begin{matrix}\overset{I}{Cl}\\\overset{I}{Cl}\end{matrix} = \begin{matrix}H\overset{I}{Cl}\\H\overset{I}{Cl}\end{matrix} + \overset{II}{O}$,

Ammoniak . . . . . . $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}\overset{III}{N} + \begin{matrix}\overset{I}{Cl}\\\overset{I}{Cl}\\\overset{I}{Cl}\end{matrix} = \begin{matrix}H\overset{I}{Cl}\\H\overset{I}{Cl}\\H\overset{I}{Cl}\end{matrix} + \overset{III}{N}$,

Grubengas . . . . . . $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\overset{IV}{C} + \begin{matrix}\overset{I}{Cl}\\\overset{I}{Cl}\\\overset{I}{Cl}\\\overset{I}{Cl}\end{matrix} = \begin{matrix}H\overset{I}{Cl}\\H\overset{I}{Cl}\\H\overset{I}{Cl}\\H\overset{I}{Cl}\end{matrix} + \overset{IV}{C}$.

Ein *einwerthiges* Atom wird demnach durch ein *einwerthiges*, ein *zweiwerthiges* durch *zwei einwerthige*, ein *dreiwerthiges* durch *drei einwerthige*, ein *vierwerthiges* durch *vier einwerthige* in Verbindungen ausgeschieden oder ersetzt. Einem zweiwerthigen Atome sind demnach zwei einwerthige, einem dreiwerthigen drei einwerthige, einem vierwerthigen vier einwerthige Atome *äquivalent*.

Die Kenntniss von der Sättigungscapacität der einfachen und zusammengesetzten Radicale wurde bei dem Studium der organischen Verbindungen erworben. Den hervorragendsten Antheil an der Ausbildung dieser Lehre nahmen *Kolbe* und *Frankland*. Dagegen ist der Antheil, der den sogenannten Typikern und nachmaligen Structurchemikern zukommt, ein wesentlich geringer. In der Typenlehre wurden die Verbindungen

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\text{ oder }\begin{matrix}II\\Cl\end{matrix}}_{\text{I. Typus}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{II. Typus}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{III. Typus}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C}_{\text{IV. Typus}}$$

als *Typen* (Musterformeln) aufgefasst; auf diese bezog man alle anderen Verbindungen oder leitete sie daraus ab, dass man den Wasserstoff Atom für Atom durch einwerthige Radicale ersetzt dachte. Aus diesen vier Haupttypen schuf man durch Multiplication mit zwei oder drei verdoppelte und verdreifachte Typen:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\text{ und }\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\},\quad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\text{ und }\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3,\quad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\text{ und }\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3.$$

Offenbar war in diesen Typen die Sättigungscapacität der einfachen und zusammengesetzten Radicale, so zu sagen, geahnt und durch Zugrundelegung derselben kam man zu scheinbar sehr einfachen, netten, dem

Ohre sich leicht einprägenden Definitionen. So bezog man die Salpetersäure auf den Typus Wasser und definirte sie als Wasser, worin ein Atom Wasserstoff durch das einwerthige Radical NO_2 ersetzt ist. Die Schwefelsäure bezog man auf den verdoppelten, die dreibasische Phosphorsäure auf den verdreifachten Typus Wasser. Erstere sollte aus zwei Molecülen Wasser, worin zwei Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Radical SO_2, letztere aus drei Molecülen Wasser, worin drei Atome Wasserstoff durch das dreiwerthige Radical PO ersetzt sind, entstanden sein:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$
Einfacher Wassertypus	Salpetersäure	Verdoppelter Wassertypus	Schwefelsäure.

$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$
Verdreifachter Wassertypus	Dreibasische Phosphorsäuren.

Das war alles leicht zu merken und die wissbegierige Jugend strömte in hellen Haufen dieser neuen Lehre zu. Unglücklicher Weise hatte man drei Fundamentalpunkte übersehen. Erstens, dass keine Spur von Einsicht bewirkt wird, wenn man auf Formen zurückgeht, die in der Natur gar nicht existiren. Zweitens, dass die Natur der Verbindungen abhängt von der elektrochemischen Beschaffenheit der darin enthaltenen Radicale. Durch das Verfahren der Typiker verschwand nämlich völlig der generelle Charakter der Verbindungen. Dies können wir aber nur einsehen, wenn ich mein hier gesetztes Thema etwas überschreite und zeige, wie der Typiker die Basen definirte. Diese wurden, wie die Säuren, gleichfalls aus dem Typus Wasser abgeleitet. So bezog man das Kalihydrat analog der Salpetersäure auf den einfachen, das Kalkhydrat analog der Schwefelsäure auf den verdoppelten, das Wismuthoxydhydrat analog der dreibasischen Phosphorsäure auf den verdreifachten Wassertypus. Die Definitionen für diese drei Basen gestalteten sich dann conform den Definitionen für die drei obigen Säuren. In der ersten Verbindung war ein Atom Wasserstoff durch ein Atom des einwerthigen Radicals Kalium, in der zweiten zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom des zweiwerthigen Radicals Calcium, in der dritten drei Atome Wasserstoff durch ein Atom des dreiwerthigen Radicals Wismuth ersetzt. Dadurch erhielt man folgende, angeblich rationelle, Formeln:

$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}Ca\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}Bi\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$
Kalihydrat	Kalkhydrat	Wismuthoxydhydrat (hypothetisch).

So wurden zwei Reihen grundverschiedener Verbindungen von einunddemselben Schema umfasst, d. h. die zwischen denselben bestehende natürliche Schranke wurde ohne Ursache und ohne Sinn aufgelöst. Dies hiess nichts anderes als: Säuren und Basen sind im Grunde einunddasselbe!

Drittens hielt man den Typus für die Ursache **seiner selbst**, od mit einem philosophischen Terminus: man hielt ihn für eine *causa fina* oder *causa efficiens*. Ueber diese Einseitigkeiten erhoben sich Fran land und Kolbe. Ersterer zeigte, dass die Typen eine Folge der ve schiedenen Sättigungscapacität der einfachen und zusammengesetzt Radicale seien; letzterer brachte den elektrochemischen Charakter d Radicale wieder zur Geltung, oder mit seinen Worten ausgedrückt: e stellte den formalen Typen der Typiker seine reale Typen entgegen.

Nicht besser gestaltete sich die Lehre von der Valenz, als die Typen theorie in die Structurtheorie übergeführt wurde; auch in dieser Forn bewahrte sie ihren scholastischen Charakter. Man stellte nämlich da Dogma auf, dass die Valenz aller Elemente eine absolut constante sei d. h. dass jedes Element immer nur mit einer ganz bestimmten Werthigkei in Function trete. Die Forschung nach der Constitution der Verbin dungen richtete sich nun ausschliesslich darauf, auf dem Papiere auszu klügeln, wie die Werthe der Elemente, welche eine Verbindung zu sammensetzen, sich gegenseitig absättigten. Dabei gab man sich den naiven Glauben hin, dass die also entstehenden Formelbilder wirklich die Lagenverhältnisse ausdrückten, in welchen sich die Elemente an ein ander reihten. Das nannte man die „Structur der Verbindungen". Bei Bestimmung dieser constanten Valenz behielt man die Einseitigkeit der Typiker bei, d. h. man ging auch hier nur von den Wasserstoffverbin dungen der Elemente aus und legte sich darnach die „Structur" de Sauerstoff- und aller übrigen Verbindungen zurecht. So ist, wie wi gesehen, der Schwefel in seiner Wasserstoffverbindung zweiwerthig, de Stickstoff und Phosphor in eben derselben dreiwerthig, das Chlor ei werthig. Dies übertrug man auf alle übrigen Verbindungen dieser El mente, selbst auf die mit Sauerstoff, und schloss also, dass die genannt Elemente auch in diesen zwei-, beziehentlich drei- und einwerthig seie Um nun hier eine Harmonie zwischen Theorie und Thatsachen zu erz len, fand man sich genöthigt, die absonderlichsten Bindungsweisen a zunehmen. Einige Beispiele werden dies darthun.

Die „Structur" des Schwefelsäurehydrats sollte sein:

$$S{-O-O-H \atop -O-O-H};$$

die des Anhydrids: der schwefligen Säure:



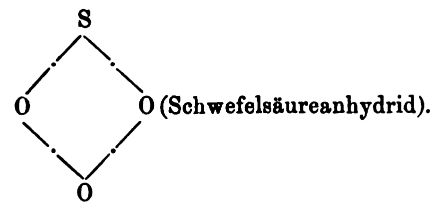
Die Structur der Salpetersäure war:

$$\begin{array}{l} N{=}O \\ | \\ O{-}O{-}H \end{array}$$

Die dreibasische Phosphorsäure erhielt die Structurformel:

$$\begin{array}{l} H{-}O{-} \\ H{-}O{-} \end{array} P{-}O{-}O{-}H.$$

Man versteht, dass jeder dieser Striche einen chemischen Anziehungswerth bedeutet. Sehr gescheidte und vorsichtige Leute erwogen, dass durch diesen Strich in Wahrheit immer zwei Werthe ausgedrückt würden: der Werth des Elementes, welches bindet, und der Werth desjenigen, welches gebunden wird. Um ihrer rechtschaffenen, unparteiischen Gesinnung Genüge zu leisten, erkannten sie deshalb in ihren Structurformeln jedem Elemente seinen Werth zu und theilten den einen Strich in zwei Theile, die sie durch einen Punkt trennten. Sie schrieben also so:



Besonders schön gestalteten sich die Structurformeln der Chlorverbindungen:

der Chlorwasserstoff hatte die Structur .	Cl—H
die unterchlorige Säure	Cl—O—H
die chlorige Säure	Cl—O—O—H
die Chlorsäure	Cl—O—O—O—H
die Ueberchlorsäure	Cl—O—O—O—O—H.

Das nannte man die kettenförmige Vereinigungsweise!

Kolbe freilich war so unbarmherzig, dieselbe als Münchhausen's Entenfang zu persifliren. Gleichzeitig erfand man auch ring- und netzförmige Bindungsweisen, ja sogar — so Kekulé — schwammartige. Dadurch kam in das öde Schema einige Abwechselung.

V.

Bor.

Symbol B. Atomgewicht = 11. Dreiwerthig.

Das Bor bietet ein sehr prägnantes Beispiel der Allotropie dar. Man kann es nämlich in zwei sehr wesentlich von einander verschiedenen Zuständen erhalten: als krystallisirtes und als amorphes Bor.

Krystallisirtes Bor.

1. Krystallisirtes Bor. Es ist noch nicht gelungen, das kr stallisirte Bor vollkommen rein darzustellen. So wie man es bish erhielt, bildet es bald dunkelgranatrothe, bald honiggelbe, bald lich hyacinthrothe, bald endlich auch wohl farblose Krystalle, deren Grun form ein quadratisches Prisma ist. Die Borkrystalle besitzen Gla und Lichtbrechungsvermögen in einem, nur mit dem des Diamants ve gleichbaren Grade und zeigen, obgleich im Allgemeinen durchscheine bis durchsichtig, bei beträchtlicher Dicke Metallglanz. Die Härte d Bors ist sehr bedeutend und grösser als die des Korunds; es kom hierin dem Diamant fast gleich. Das krystallisirte Bor widersteht b stärkstem Erhitzen der Oxydation; selbst bei der Temperatur, bei welch der Diamant verbrennt, oxydirt es sich nur oberflächlich. Im Chlorga erhitzt, entzündet es sich und verbrennt zu Chlorbor.

Säuren wirken weder in der Kälte noch beim Erhitzen in bemer barer Weise ein; ebensowenig Auflösungen von Alkalien; dagegen wi es von kaustischen und kohlensauren Alkalien bei Rothgluth aufgelö

Die verschiedenen Farben, welche die Krystalle des Bors zeige sind für dasselbe nicht wesentlich, sondern rühren, wie die Färbung verschiedener Edelsteine und anderer Mineralien, von geringen Beime gungen fremder Stoffe her. Die das krystallisirte Bor stets begleitend Stoffe sind Kohlenstoff, der im krystallisirten Zustande als Diamant vo handen zu sein scheint, und Aluminium. Kohlenstoff ist von 2 b 4,5 Proc., Aluminium bis zu 6,7 Proc. darin gefunden worden. Dur Entdeckung des krystallisirten Bors ist man vielleicht der künstlich Darstellung des Diamants um einen Schritt näher gerückt.

Amorphes Bor.

2. Amorphes Bor. Es stellt ein dunkel grünbraunes Pulve ohne Spur von Krystallisation, dar; bei Ausschluss der Luft zur Rot glühhitze gebracht, zeigt es sich unschmelzbar, an der Luft erhitzt, ve brennt es sehr leicht mit grossem Glanze. Salpetersäure, Königswass concentrirte Schwefelsäure und schmelzendes Natronhydrat oxydiren zu Borsäure. Gegen einige Metalle und ihre Verbindungen verhält si das amorphe Bor als Reductionsmittel. In Wasserdampf geglüht, oxyd es sich zu Borsäure und setzt den Wasserstoff in Freiheit, im Schwef wasserstoffgase erhitzt, verwandelt es sich in Schwefelbor, während d Wasserstoff gleichfalls frei wird. Auch auf Chlormetalle wirkt es red cirend; es wird Chlorbor gebildet und die Metalle scheiden sich reg linisch ab. — Die durch das Knallgasgebläse hervorgebrachte Hitze i nicht hinreichend, das Bor zu schmelzen.

Unter der Bezeichnung graphitartiges Bor wurde früher ei dritte allotropische Modification des Bors beschrieben; spätere genaue Untersuchungen haben jedoch ergeben, dass sie eine Verbindung v Bor und Aluminium darstellt.

Vorkommen.

Vorkommen. Freies Bor ist in der Natur bisher noch nicht g funden. Die in der Natur vorkommende Verbindung des Bors ist d Borsäure.

Darstellung. Das krystallisirte Bor erhält man durch Glühen von Aluminium und Borsäure in einem Kohlentiegel, der, um den Zutritt der Luft auszuschliessen, in einen grösseren eingesetzt wird, während man den Raum zwischen beiden mit Kohlenpulver ausfüllt. Die geschmolzene Masse wird nach einander mit Natronlauge und kochender Salzsäure behandelt, um das Aluminium aufzulösen. Dabei erhält man stets etwas von dem oben erwähnten Boraluminium, welches durch Abschlämmen entfernt wird. Das krystallisirte Bor erhält man auch aus dem amorphen durch Glühen desselben mit Aluminium und Auflösen des ganz mit Borkrystallen durchsetzten Aluminiums in Salzsäure, wobei die Borkrystalle zurückbleiben. Amorphes Bor bildet sich bei der Darstellung des krystallisirten neben diesem; gewöhnlich erhält man es durch Glühen eines Gemenges von Natrium und Borsäure unter einer Decke von vorher geschmolzenem Kochsalz. Gay-Lussac und Thenard erhielten es durch Erhitzen von Borsäureanhydrid mit Kalium:

Darstellung.

$$B_2O_3 + 6K = 3K_2O + 2B.$$

Geschichtliches. Das Bor wurde 1807 gleichzeitig von Davy in England und von Gay-Lussac und Thenard in Frankreich entdeckt. Das krystallisirte wurde erst 1856 von Wöhler und H. Sainte-Claire Deville dargestellt, wie denn diese beiden Chemiker auch die Eigenschaften des Bors näher kennen lehrten.

Geschichtliches.

Bor und Sauerstoff.

Man kennt bisher nur eine Verbindung des Bors mit Sauerstoff: Borsäureanhydrid: B_2O_3.

Borsäure.

H_3BO_3

Empirische Formel.

Moleculargewicht = 62. Proc. Zusammensetzung: Bor 17,74, Sauerstoff 77,42, Wasserstoff 4,84.

Die krystallisirte Borsäure stellt weisse, schuppige, schwach perlglänzende, fettig anzufühlende, tafelartige Krystalle von bitterlichem Geschmacke dar. Beim Erhitzen bläht sie sich auf, verliert, anhaltend auf 80° erhitzt, 1 Mol. Wasser: $H_3BO_3 - H_2O = HBO_2$, bei 160° schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit, verliert bei noch stärkerem Erhitzen abermals Wasser und verwandelt sich in Borsäureanhydrid: $2HBO_2 - H_2O = B_2O_3$.

Nach diesem Verhalten hat man zwei Borsäuren: eine dreibasische, H_3BO_3, und eine einbasische, auch wohl als Metabor-

säure bezeichnete, HBO_2 = HOBO, unterschieden. Nun sind ı
weder für die einbasische noch für die dreibasische die entsprechen
neutralen Salze mit Sicherheit bekannt. Vielmehr zeigen die mei
borsauren Salze eine andere Zusammensetzung, welche, wenn sie
ein entsprechendes Hydrat bezogen werden sollen, die Annahme ei
für sich nicht bekannten und wahrscheinlich nicht existenzfähigen,
genannten Tetraborsäure = $H_2B_4O_7$, nothwendig machen würde. W
rend wir also früher Fälle [z. B. bei der schwefligen (S. 175), bei
arsenigen Säure (S. 310) u. a.] kennen gelernt haben, welche leh
dass für viele Salze die entprechenden Hydrate oder Hydrosäuren n
bekannt sind, zeigt uns die einbasische und dreibasische Borsäure, (
nicht jedem existenzfähigen Säurehydrat ein analog zusammengeset
Salz entspricht. Wenn nun der jetzt geltenden Theorie der Säu
eine ganze Reihe von Thatsachen entgegengesetzt werden kann,
nicht widerspruchslos aus ihr abgeleitet werden können, so schlies
wir daraus wiederum, dass sie selbst kein unbedingtes Zutrauen v
dient, sondern mit kritischer Vorsicht aufzufassen ist.

Das am häufigsten in der Natur vorkommende und am besten
kannte und charakterisirte borsaure Salz ist der Borax oder das l
saure Natron = $Na_2B_4O_7$. Man kann, wie gesagt, dieselbe auf
hypothetische Tetraborsäure = $H_2B_4O_7$ beziehen, indem man die z
Wasserstoffatome durch Natrium = $Na_2B_4O_7$ ersetzt denkt. Viel (
facher aber erscheint es, diese und analoge Verbindungen im Sinne
älteren Theorie der Säuren, beziehentlich Salze, zu deuten, nämlich
borsaures Natriumoxyd + Borsäureanhydrid = $Na_2O, B_2O_3 + B_2O_3$. Da
wird die Borsäure als eine Säure charakterisirt, welche ihre salzbilde
Eigenschaft besonders als Anhydrid an den Tag legt. Diese Auffass
steht auch mit dem Verhalten der Borsäure im besten Einklange.
Borsäurehydrat ist nämlich eine schwache Säure, welche sehr leicht
ihren Salzen abgeschieden wird, das Borsäureanhydrid aber wegen sei
Schmelzbarkeit und Feuerbeständigkeit eine sehr kräftige, welche b
Erhitzen die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen austreibt.

Das Borsäureanhydrid, B_2O_3, ist ein farbloses, durchsichtiges
sehr hartes Glas; lässt man es längere Zeit an der Luft liegen, so v
es undurchsichtig, weiss, zerfällt zu einem Pulver und verwandelt ı
unter Wasseraufnahme aus der Luft wieder in Borsäurehydrat.

Das Borsäurehydrat ist in Wasser ziemlich schwierig löslich
eine kochend heiss gesättigte Lösung desselben setzt beim Erkalten z
Drittel der gelösten Säure in Krystallen wieder ab. Die Auflösı
röthet nur schwach Lackmuspapier, bräunt aber auch Curcumapap
Letztere Reaction, wodurch sie mit Basen verwechselt werden kön
wenn man ihr Verhalten zu Lackmus unberücksichtigt lässt, ist auss
ordentlich empfindlich und dient dazu, um Spuren von Borsäure zu e
decken. Auch in Weingeist ist sie löslich. Ihre weingeistige Lösı
ertheilt der Weingeistflamme eine höchst charakteristische grüne F

bung. Auch diese Reaction ist sehr empfindlich. Im Gegensatze zu der Feuerbeständigkeit des Anhydrids verdampft das Hydrat in seinen wässerigen Lösungen mit dem Wasserdampfe in nicht unerheblicher Menge; in noch reichlicherer Menge erfolgt die Verdampfung in weingeistiger Lösung, weil in diesem Falle eine flüchtige Borsäureverbindung (Borsäureäther) entsteht.



Fig. 159.

Die borsauren Salze sind meist schwierig auflöslich. Alle sind aber leicht schmelzbar und befördern die Schmelzung anderer mit ihnen gemengter Körper. Aus diesem Grunde benutzt man gewisse borsaure Salze (s. Borax) als sogenannte Flussmittel, d. h. um Schmelzungen einzuleiten.

Vorkommen und Darstellung im Grossen.

Vorkommen. Die Borsäure findet sich in der Natur theils als freie Borsäure, theils an Basen gebunden. Von den in der Natur vorkommenden Salzen ist das borsaure Natron das am häufigsten vorkommende. Die freie Borsäure findet sich in den Gasen einiger Vulcane und mehrerer heisser Quellen, vorzugsweise aber in den der Erde entströmenden Gasen und Dämpfen in Italien, besonders in den sogenannten Maremmen Tos-

canas, einem in den Provinzen Pisa und Grosseto gelegenen Landstriche. Die Gase treten aus Spalten der Erde, namentlich am Monte Cerboli, Monte rotondo zu Castel nuovo, Sasso, Serrazano, Lago u. a. reichlich aus; sie besitzen eine sehr hohe Temperatur, enthalten Wasserdampf, Borsäure, Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff und führen die Namen Fumarolen oder Suffioni. Um aus diesen natürlichen Fumarolen, die häufig noch durch künstlich erbohrte (*fori*) vermehrt oder verstärkt werden, Borsäure zu gewinnen, legt man ausgemauerte, mit Wasser angefüllte Bassins, Lagoni, an, in welche möglichst viele Fumarolen münden. Solcher künstlicher Lagunen stehen immer mehrere etagenartig über einander. Hat das Wasser in dem obersten Bassin hinreichend lange verweilt, so wird es behufs weiterer Anreicherung mit Borsäure in ein tiefer liegendes abgelassen, während das erste Bassin wieder mit Wasser gefüllt wird u. s. f. Schliesslich gelangt das mit den Borsäuredämpfen möglichst gesättigte Wasser in gemauerte Cisternen, in welchen sich die Unreinigkeiten zum grösseren Theile absetzen. Von den Cisternen wird die Lösung in die Abdampfpfannen geleitet und hier bis zur Krystallisation concentrirt. Die Erwärmung dieser Pfannen geschieht gleichfalls durch die heissen Dampfstrahlen der Fumarolen. Fig. 159 (a. v. S.) giebt eine schematische Darstellung dieser Gewinnung.

Die Gegenwart der Borsäure in diesen Dämpfen erklärt sich aus ihrer Eigenschaft, sich mit den Wasserdämpfen zu verflüchtigen. In welcher Form sie in dem Erdinnern vorhanden sind, darüber sind sehr verschiedene Hypothesen aufgestellt worden, welche aber gemeinsam haben, dass ihnen durch die sachlichen Verhältnisse nicht widersprochen wird. — Aehnliche borsäurehaltige Emanationen hat man neuerlich in Californien und im Staate Nevada entdeckt. Auch auf den Liparischen Inseln hat man Borsäurequellen aufgefunden; endlich kommt die Borsäure auch als Mineral, als Sassolin, auf der Insel Volcano, namentlich bei Sasso (daher der Name), vor.

Im Kleinen gewinnt man die Borsäure durch Vermischen einer siedend heiss gesättigten Lösung von borsaurem Natron mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure. Aus dem erkalteten Filtrate scheidet sich die Borsäure in Krystallen aus. Gegenwärtig wird die reine Borsäure wohl nur noch durch Umkrystallisiren der rohen käuflichen toscanischen aus kochender, verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Verwendung.

Verwendung. Die Borsäure wird hauptsächlich zur Fabrikation des Borax, zum Glasiren gewisser Porcellansorten, zur Herstellung gewisser Gläser etc. verwendet. — In der Heilkunde dient sie als ausgezeichnetes Antisepticum, sie wirkt giftig auf Vibrionen und Bacterien, wirkt aber innerlich genommen als sehr milde Mineralsäure. Zum äusserlichen Gebrauche empfiehlt sich die Borsäure als ein fast reizloses, lange vorhaltendes antiseptisches Verbandmittel, welches die Eiterung beschränkt und die Epithelbildung begünstigt.

Bor und Chlor.

Es ist nur eine Verbindung des Bors mit Chlor bekannt, das

Borchlorid.

BCl_3.

Moleculargewicht = 117,5. Volumgewicht des Dampfes (H = 1): 58,75, Volumgewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 4,071, gefunden 4,035. Proc. Zusammensetzung: Bor 9,28, Chlor 90,72.

Das Borchlorid ist ein farbloses, an der Luft dicke, weisse Dämpfe bildendes, stechend sauer riechendes Gas, welches sich in Berührung mit Wasser in Chlorwasserstoff und Borsäure verwandelt (daher das Rauchen an der Luft), und durch Abkühlung sich zu einer farblosen, leicht beweglichen, bei + 17° siedenden Flüssigkeit verdichten lässt. Mit wenig Wasser scheint es auch ein festes Hydrat bilden zu können. Mit trockenem Ammoniakgase verbindet es sich unter starker Wärmeentwickelung zu einer weissen krystallinischen, sublimirbaren Verbindung, $3H_3N, 2BCl_3$, die an der Luft raucht und durch Wasser in Borsäure, Salmiak und Salzsäure zerfällt. Borchlorid verbindet sich auch mit anderen Chloriden, so mit Phosphoroxychlorid.

Man erhält das Borchlorid, indem man ein inniges Gemenge von Borsäure und Kohle stark erhitzt und einen Strom von trockenem Chlorgase darüber leitet. Die Kohle reducirt die Borsäure und das Chlor verbindet sich mit dem Bor:

$$B_2O_3 + 3C + 6Cl = 2BCl_3 + 3CO.$$

Auch durch Einwirkung von Chlor auf amorphes Bor in hoher Temperatur wird Borchlorid gebildet.

Mit Brom bildet das Bor eine ganz ähnliche und proportional zusammengesetzte Verbindung, BBr_3, welche auch auf analoge Weise dargestellt wird.

Bor und Fluor.

Die bisher bekannte Verbindung dieser beiden Elemente ist gleichfalls dem Chlorbor proportional zusammengesetzt.

Borfluorid.

BF_3.

Das Borfluorid ist ein farbloses Gas, welches einen erstickenden Geruch und stark sauren Geschmack besitzt; an der Luft stösst es dicke weisse Dämpfe aus, welche davon herrühren, dass es mit grosser Begierde Wasser aus der Luft anzieht und damit eine sich condensirende Verbindung liefert. In Folge seiner grossen Neigung, sich mit Wasser zu verbinden, entzieht es organischen Stoffen Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss der Wasserbildung und verkohlt sie dadurch. Wasser löst sein 700- bis 800 faches Volumen von Borfluorid auf.

Die verdünnte Lösung des Gases in Wasser zersetzt sich in Borsäure und Borfluorwasserstoff, BFl_3, HFl. Letztere Verbindung liefert mit Basen Salze, in welchen der Wasserstoff durch Metalle vertreten ist.

Man kann das Borfluorid auf verschiedene Weise darstellen. Die einfachste Methode ist die, dass man ein Gemenge von 1 Thl. Borsäureanhydrid mit 2 Thln. Flussspath in einem Flintenlaufe bis zur Weissgluth erhitzt:

$$3\,CaF_2 + 2\,B_2O_3 = 2\,BF_3 + 3\,CaO, B_2O_3.$$

Eine viel geringere Temperatur ist nothwendig, wenn man dem obigen Gemisch 12 Thle. Schwefelsäure hinzufügt.

Bor und Stickstoff.

Es ist nur eine Verbindung des Bors mit dem Stickstoff bekannt, der

Borstickstoff.

BN.

Moleculargewicht = 25. Proc. Zusammensetzung: Bor 43,76, Stickstoff 56,24.

Eigenschaften und Darstellung. Der Borstickstoff ist ein leichtes, weisses, amorphes und unschmelzbares Pulver, das beim Glühen an der Luft sich nicht verändert und unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien ist. Wird Wasserdampf über den glühenden Borstickstoff geleitet, so wird daraus Ammoniak unter gleichzeitiger Bildung von Borsäure entwickelt:

$$BN + 3\,H_2O = H_3BO_3 + H_3N.$$

Da Ammoniak einen Bestandtheil der gasigen Emanationen der Fumarolen bildet, so haben Wöhler, Deville und R. Wagner die Ansicht aufgestellt, die Borsäure entstehe aus dem im Inneren der Erde vorkommenden Borstickstoff bei Gegenwart heisser Wasserdämpfe.

In reinem Zustande phosphorescirt der Borstickstoff beim Glühen an der Luft mit grünlich weissem Lichte. Im Sauerstoffgebläse verbrennt er rasch mit grünlicher Flamme zu Borsäure.

Man erhält den Borstickstoff durch Glühen von wasserfreiem borsaurem Natron mit seinem doppelten Gewicht Salmiak im Platintiegel; der Rückstand wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgelaugt. Bei dieser Einwirkung entsteht Borstickstoff, Chlornatrium, Wasser und Borsäure. Borstickstoff bildet sich auch direct, so beim starken Erhitzen von amorphem Bor in atmosphärischer Luft oder in Stickstoff, ferner durch Einwirkung von Ammoniakgas auf amorphes Bor bei hoher Temperatur, oder indem man über erhitztes Bor einen Strom von getrocknetem Stickoxydgas leitet. Das Bor entzündet sich dabei, verbrennt mit blendendem Lichte und verwandelt sich in ein Gemenge von Borsäure und Borstickstoff. Borstickstoff erhält man endlich durch Erhitzen von 1 Thl. geschmolzener und sehr fein zerriebener Borsäure mit 2 Thln. Harnstoff bis zum Glühen; die Schmelze wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgelaugt.

Bor und Schwefel.

Borsulfid, B_2S_3.

Diese Verbindung erhält man durch Erhitzen von Bor im Schwefeldampfe oder im Schwefelwasserstoffgase. Sie ist eine weisse, glasartige Masse, welche stechend riecht und deren Dampf die Augen angreift. Durch Wasser wird das Borsulfid in Borsäure und Schwefelwasserstoff zerlegt:

$$B_2S_3 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 3H_2S.$$

Aus diesem Verhalten schlossen Dumas und Payen, dass die Borsäure der Fumarolen von im Erdinneren gebildeten und durch Wasserdämpfe zersetzten Borsulfid herrühre. Diese Ansicht hat gleichfalls ihre Berechtigung, da die Fumarolen neben Borsäure auch Schwefelwasserstoff enthalten.

Eine dritte Ansicht über die Entstehung der Borsäure in den Fumarolen hat Becchi aufgestellt. Man hat nämlich gefunden, dass der ophiolithische Serpentin, welcher einen Hauptbestandtheil der dortigen Gesteinsmassen bildet, Borsäure, ferner Schwefelkies und etwa 0,1 Proc. Stickstoff enthält. Wird dieses Gestein mit kohlensäurehaltigem Wasserdampf auf 300° erhitzt, so sollen nach Becchi genau dieselben Erscheinungen auftreten, welche man bei den Fumarolen beobachtet.

VI. Kohlenstoff und Silicium.

Kohlenstoff.

Symbol: C. Atomgewicht C = 12 (genauer 11,97). Moleculargewicht $C_2 = 24$ (hypothetisch). Volumgewicht des Dampfes (Wasserstoff = 1): 12 (hypothetisch). Volumgewicht des Diamants 3,52, des Graphits 2,09 bis 1,8. Vierwerthig.

Der Kohlenstoff bietet in ähnlicher, aber noch ausgesprochenerer Weise wie der Phosphor und andere Elemente ein Beispiel der Allotropie dar und die allotropischen Modificationen dieses Elementes sind derart verschieden in ihren Eigenschaften, dass nur die absolute Identität der Verbindungen, welche sie eingehen, dazu berechtigt, in ihnen ein und dasselbe Element mehr oder weniger rein anzunehmen. **Reiner** Kohlenstoff sind: 1. Der Diamant, 2. der Graphit. Aber auch die sogenannte organische Kohle, das Residuum der Verbrennung organischer Körper bei beschränktem Luftzutritt, besteht im Wesentlichen aus Kohlenstoff.

Diamant.

1. **Diamant.** Der Diamant ist vollkommen reiner krystallisirter Kohlenstoff. Derselbe bildet meist farblose und durchsichtige, wohl ausgebildete Krystalle, deren Grundform ein reguläres Octaeder ist. Die gewöhnlichste Form ist aber eine abgeleitete, nämlich ein Triakisoctaeder. Die Krystalle des Diamants sind sehr vollkommen spaltbar, besitzen einen sehr lebhaften Glanz und ein sehr beträchtliches Lichtbrechungsvermögen, daher das dem Diamant bekanntlich zukommende ausgezeichnete Farbenspiel. Der Diamant kommt zuweilen auch in gefärbten Krystallen vor, deren Farbe vom Gelben bis ins Dunkelbraune ziehen kann. Auch blaue, grüne und rosenrothe Diamanten werden, obgleich sehr selten, gefunden. Es ist nicht entschieden, wodurch die verschiedenen Färbungen bedingt werden; doch scheinen sie von sehr geringen Mengen färbender Verunreinigungen herzurühren. Eine Eigenthümlichkeit der Diamantkrystalle ist es ferner, dass die Flächen derselben nicht eben, sondern meist etwas convex sind, wodurch natürlich die Kanten gleichfalls gekrümmt erscheinen. Das Pulver des Diamants erscheint dunkelgrau, in sehr feinem Zustande beinahe schwarz. Die Diamante, sowie sie in der Natur gefunden werden, sind meist rauh und wenig ansehnlich; ihr charakteristischer Glanz und ihr „Wasser", d. h. ihr Farbenspiel, treten gewöhnlich erst nach der Operation des Schleifens hervor. Der Diamant ist nächst dem krystallisirten Bor von allen Körpern der härteste und ritzt daher mit Ausnahme des Bors alle übrigen, so namentlich auch die Silicate, z. B. Glas; aus diesem Grunde wird er zum Schneiden des Glases benutzt; jedoch kann hierzu nur eine Kante benutzt werden, welche von zwei natürlichen convexen Flächen gebildet wird, denn die von ebenen Flächen gebildeten Kanten ritzen nur das Glas. Krystallisirtes Bor greift beim Reiben den Diamant selbst

an. Da der Diamant in der Härte von keinem anderen Körper (mit Ausnahme vielleicht des Bors) übertroffen wird, so kann er auch nur durch sein eigenes Pulver, den Demantbord, geschliffen werden. Den zu Schmucksteinen bestimmten Diamanten giebt man entweder die Brillant- oder die Rosettenform. Erstere (Fig. 161) besteht aus zwei ungleichen, abgestumpften Kegeln mit gemeinsamer Basis; die nach oben gekehrte Fläche ist viel breiter und von dreieckigen und rhombischen Facetten umgeben. Die Abstumpfungsfläche des nach unten gekehrten Kegels ist weit kleiner und nur von rhombischen Facetten begrenzt. Brillanten werden stets à jour, d. h. so gefasst, dass sie in der Mitte, der Rundiste, von der Fassung gehalten werden und die obere und



Fig. 160. Fig. 161.





untere Seite frei ist. Bei der Rosettenform (Fig. 160) erhebt sich auf einer ebenen Fläche eine von 24 dreieckigen Facetten begrenzte Pyramide. Die Rosetten werden in eine, zur Erhöhung des Feuers öfter gefärbte, Unterlage eingebettet, d. i. „im Kasten gefasst".

Der Diamant ist Nichtleiter der Elektricität, wird aber beim Reiben selbst elektrisch. Bei Luftabschluss mit unseren gewöhnlichen Feuerungsmitteln erhitzend, gelingt es nicht, den Diamant zu schmelzen oder gar zu verflüchtigen. Wird er aber, wiederum bei Luftabschluss, zwischen die Kohlenspitzen einer starken galvanischen Batterie gebracht, so verändert er sein Aussehen, wird grau metallisch glänzend, zerreiblich und ist in eine, den sogenannten Cokes sehr ähnliche Masse von graphitähnlichem Aussehen verwandelt. Dagegen ist der Diamant, bis zur Weissgluth erhitzt, bei Luftzutritt ziemlich leicht verbrennlich; das Verbrennungsproduct, die Kohlensäure, ist vollkommen identisch mit dem durch Verbrennung von Kohle erhaltenen. Dies ist auch der Grund, warum wir in dem Diamant nichts anderes erblicken als Kohlenstoff.

Geschichtliches.

Die ersten Beobachtungen über die Verbrennlichkeit des Diamanten scheinen bei Versuchen gemacht worden zu sein, welche zu dem Zweck angestellt wurden, durch Zusammenschmelzen von kleineren Diamanten grössere zu er-

halten. Solche Versuche wurden zuerst in grösserem Maassstabe auf Verar lassung des Grossherzogs Cosmos III. von Toscana durch Averami un Targioni 1695 zu Florenz durchgeführt. Später liess sie Kaiser Franz I wiederholen; bei diesem Versuche wurden für 8000 Gulden Diamanten un Rubinen während 24 Stunden in heftigem Feuer erhalten; die Diamanten ve schwanden hierbei vollständig, die Rubine erlitten keine Veränderung. In se ner zu London 1704 erschienenen Optik hatte Newton zuerst die Vermuthun ausgesprochen, dass der Diamant verbrennlicher Natur sei, weil er ein so gro ses Lichtbrechungsvermögen besitze. Die ersten exacten Versuche über di Verbrennlichkeit des Diamanten und über die aus der Verbrennung resultirend Kohlensäure wurden von Macquer, Cadet, Lavoisier, Brisson, Baumé d'Arcet, Rouelle und Anderen in den Jahren 1771 bis 1773 gemacht.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Diamant findet sich relativ selten; seine Fund orte sind vorzugsweise Brasilien (Provinz Minas-Geraës), Borneo un das Capland. Er kommt theils eingewachsen im Conglomerat und de Itacolumit (einem quarzreichen Glimmerschiefer, der seinen Namen vc dem Berge Itacolumi führt, dessen Hauptmasse er bildet) vor, theils lo im angeschwemmten Boden, der von der Zerstörung älterer Gebirg massen herrührt, und im Sande der Flüsse. Die von Jeremejew g machte Beobachtung, dass Diamanten im Xanthophyllit, einem Miner des Urals, eingewachsen vorkommen, scheint auf einem Irrthum zu b ruhen.

Graphit. Eigenschaften.

2. Graphit. Auch der Graphit oder das sogenannte Reissbl ist reiner krystallisirter Kohlenstoff; allein Krystallform und physikalisc Eigenschaften sind von denen des Diamants wesentlich verschieden. D Graphit krystallisirt nämlich in Tafeln und Blättchen, welche nach Ein gen dem hexagonalen, nach Anderen dem monoklinen Systeme angehöre oder er bildet derbe, blätterig schuppige oder erdige Massen, bisweile besitzt er auch eine faserige Textur. Der Graphit ist von grauschwarze Farbe und von metallischem Glanze, er ist vollkommen undurchsichtig färbt grau ab (daher seine Anwendung zu den Bleistiften) und steh fast auf der untersten Stufe der Härtescala = 1,5, während der Diaman die oberste, zehnte, einnimmt. Auch sein Volumgewicht ist geringer al das des Diamants; dieses beträgt 3,5, das des Graphits = 2,5 — 1,8 Der Diamant ist ferner Nichtleiter der Elektricität, der Graphit Leite derselben. Der natürlich vorkommende Graphit enthält gewöhnlich etwa Eisen, zuweilen auch Silicium beigemengt.

Verwendung.

Der Graphit findet eine mannigfaltige Verwendung. Aus den besten Sorten werden Bleistifte verfertigt. Selten jedoch ist der natürlich vorkommende Graphit so beschaffen, dass die Stifte unmittelbar aus den Blöcken herausgeschnitten werden können; gewöhnlich wird derselbe gemahlen und geschlämmt. Das erhaltene zarte Pulver bekommt einen Zusatz von fein geschlämmtem Thon und Wasser, wodurch eine plastische Masse entsteht, die durch Cylinder, deren Bodenplatte mit Löchern versehen ist, gedrückt wird. Die Masse tritt aus der Bodenplatte in Form von Stäbchen aus, die getrocknet, geglüht und in Holz gefasst wer-

den. Ferner dient der Graphit zur Herstellung von unschmelzbaren Schmelztiegeln. Da der Graphit ein Leiter der Elektricität ist, so werden nicht leitende Matrizen von Guttapercha, Gyps u. dergl. durch Ueberziehen mit einer dünnen Schicht von Graphit leitend gemacht und dienen dann den Zwecken der galvanoplastischen Vervielfältigung. Mit in Wasser suspendirtem Graphit werden Gusswaaren, besonders eiserne Oefen, überstrichen, um sie vor Rost zu schützen etc.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Graphit findet sich unter dem Namen Reissblei in abgerundeten Massen, in Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges, namentlich im Granit, Gneiss, Urkalk, Glimmerschiefer. Die wichtigeren Fundorte des Graphits sind Borrowdale in Schottland, Keswick in England (Cumberland), das südliche Sibirien, Insel Ceylon, Passau, Marbach, Montabaur, Yps, Böhmen und Mähren.

Diese Modification des Kohlenstoffs bildet sich auch beim Schmelzen des Eisens mit Kohle im Hohofenbetriebe (Hohofengraphit); das Eisen hat nämlich die Fähigkeit, beim Schmelzen Kohlenstoff aufzulösen, beim langsamen Erstarren des Eisens scheidet er sich dann zum grösseren Theile in Form von Graphit aus. Werden die im Leuchtgase enthaltenen schweren Kohlenwasserstoffe stark erhitzt, so scheidet sich gleichfalls Kohlenstoff in einer dem Graphit sehr nahe stehenden Modification ab. Auf diese Weise bildet sich bei der Leuchtgasbereitung der sogenannte Retortengraphit.

Organische Kohle.

3. Organische Kohle. Alle sogenannten organischen Stoffe, d. h. die den Pflanzen- und Thierorganismus vorzugsweise zusammensetzenden Materien, enthalten Kohlenstoff. Werden derartige organische Stoffe stark erhitzt, so werden sie bekanntlich zerstört, indem ihre Elemente mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft und unter sich mannigfache flüchtige Verbindungen eingehen, die bei der angewandten Hitze entweichen. Bei ungehindertem Zutritt der Luft wird auch der Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt und entweicht als solche; bei unvollständigem Zutritt aber bleibt wegen seiner Schwerverbrennlichkeit der grösste Theil des Kohlenstoffs als sogenannte Kohle, ein Gemenge von Kohlenstoff und gewissen Kohlenwasserstoffverbindungen und den anorganischen Verbindungen, welche die Asche organischer Körper bilden, zurück.

Der von diesen Verunreinigungen befreite und künstlich dargestellte Kohlenstoff ist entweder ein mattes, schwarzes Pulver (Russ) oder er bildet schwarze bis graue, mehr oder weniger glänzende compacte oder poröse Massen, welche vollkommen amorph und undurchsichtig sind und ein sehr verschiedenes Volumgewicht besitzen.

Die allen drei Modificationen des Kohlenstoffs: dem Diamant, dem Graphit und der organischen Kohle, gemeinschaftlich zukommenden Eigenschaften sind folgende: Alle drei Modificationen sind vollkommen geruch- und geschmacklos, bei keiner Temperatur schmelzbar oder verflüchtigbar, sonach bei Abschluss der Luft vollkommen feuerbeständig und in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln gänzlich unauflös-

lich. Bei Luftzutritt stark erhitzt, verbrennen sie mehr oder weniger leicht zu Kohlensäure. Graphit und Diamant sind viel schwieriger verbrennlich, als die verschiedenen Arten organischer Kohle; sie verbrennen in compactem Zustande nur, wenn sie in reinem Sauerstoff zum Glühen erhitzt werden, während die Holzkohle schon an der Luft bei mässiger Erhitzung verbrennt. Auch die Wärmeleitungsfähigkeit zeigt bei den verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs graduelle Unterschiede, sie ist am geringsten bei der organischen Kohle.

Organische Kohle.

Verschiedene Arten der organischen Kohle. Die organische Kohle, so wie sie durch Erhitzen oder durch Verwesung bei beschränktem Luftzutritte erhalten wird, kann nach ihrer Abstammung als a) vegetabilische, b) animalische und c) fossile Kohle unterschieden werden.

Das äussere Ansehen dieser verschiedenen Kohlenarten ist sehr verschieden und im Wesentlichen von dem Aggregatzustande und der Structur der Stoffe abhängig, woraus sie entstanden. So zeigt die gewöhnliche Holzkohle die Structur des Holzes und es lassen sich darin die Jahresringe, der faserige Bau des Holzes noch genau unterscheiden. Die gewöhnliche Holzkohle enthält ausser Kohlenstoff etwa 1 Proc. Wasserstoff und zwischen 1 bis 4 Proc. Asche. Die Holzkohle zeichnet sich durch ein sehr grosses Absorptionsvermögen für Gase aus; dieses ist so bedeutend, dass 1 Vol. Kohle 30 bis 90 Volumina Gas zu absorbiren vermag. Die Holzkohle besitzt diese gasabsorbirende Eigenschaft in höherem Grade als die Thierkohle und es scheint dieselbe in geradem Verhältnisse zu ihrer Porosität zu stehen. In ähnlicher Weise und wohl gerade in Folge ihrer gasabsorbirenden Eigenschaften absorbirt die Holzkohle Riechstoffe und Wasserdampf, dabei tritt eine so bedeutende Temperaturerhöhung auf, dass grössere Massen fein vertheilten Kohlenpulvers sich von selbst entzünden können. Ein Gas wird in um so grösserer Menge von Kohle absorbirt, je leichter es condensirt wird; es scheint auch, dass die absorbirten Gase in der Kohle sich in flüssigem oder der Verflüssigung nahem Zustande, ähnlich wie im Platinmohre, befinden. Wenigstens ist die Affinität solcher absorbirten Gase beträchtlich erhöht und sie treten unter Umständen in chemische Reaction, unter welchen die freien Gase sich noch ganz indifferent verhalten. Leitet man z. B. über mit Chlor gesättigte Kohle Wasserstoff, so bilden sich selbst bei vollständigem Ausschlusse des Lichtes, bedeutende Mengen von Chlorwasserstoff. Mit der gasabsorbirenden Eigenschaft der Holzkohle hängt ohne Zweifel eine andere, nicht minder wichtige zusammen, nämlich die, fäulnisswidrig zu wirken. Werden frische Fleischstücke oder auch frische Cadaver in Kohlenpulver eingelegt, so tritt die faulige Verwesung nicht ein, sondern dieselben verwesen fast geruchlos und vollständig, dass nach mehreren Monaten fast nur noch Knochen u Fett vorhanden sind, während die Kohle eine Menge Salpetersäure e hält. Dieser Erfolg beruht mit gleicher Wahrscheinlichkeit darauf, d

die feingepulverte Kohle den von ihr aufgesaugten Sauerstoff verdichtet und activirt und ihn so zum Oxydiren der organischen Substanz ohne Bildung intermediärer fauliger Producte geschickt macht (Stenhouse). Man hat die Holzkohle deshalb zur innerlichen Anwendung, um Fäulnissgase aufzusaugen, vorgeschlagen. Hierzu ist sie jedoch nicht geeignet, weil bei Zutritt von Flüssigkeiten die gasabsorbirende Eigenschaft aufgehoben wird. Im äusseren, chirurgischen Gebrauche ist die Kohle von den neuen antiseptischen Mitteln verdrängt (Binz).

Eigenschaften der Thierkohle.

Ebenso merkwürdig und wichtig ist die Eigenschaft der Kohle, aus Lösungen verschiedener Stoffe diese ihren Lösungsmitteln mehr oder weniger vollständig zu entziehen und in sich zu fixiren. Zu diesen Stoffen gehören namentlich Farbstoffe, Alkaloide, Bitterstoffe und Metallsalze. Jedoch wird bezüglich dieser Eigenschaft die Holzkohle ebenso von der Thierkohle übertroffen, wie diese von jener betreffs der Fähigkeit, Gase zu absorbiren. Man bedient sich deshalb vorzüglich der Thierkohle als Entfärbungsmittel bei der Zuckerraffination. Von dieser Eigenschaft macht man ferner Anwendung zum sogenannten Entfuseln des Weingeistes, bei dem chemischen Nachweise des in Lösungen enthaltenen Strychnins und dergleichen mehr.

Die Kohle gehört zu den unveränderlichsten Substanzen, die wir kennen. Sie kann z. B. Jahrhunderte im Erdboden verweilen, ohne sich bemerklich zu verändern. Aus diesem Grunde pflegt man Pfähle, welche in die Erde gerammt werden sollen, an dem betreffenden Ende oberflächlich zu verkohlen.

Darstellung.

Die Herstellung der Holzkohle geschieht gewöhnlich in den sogenannten Meilern. Ein Meiler ist ein aus grösseren Holzstücken zusammengeschichteter Haufen, welcher mit einer Decke von Erde oder Kohlenlösche (Kohlenstaub mit Erde) versehen wird. Die Holzstücke werden entweder fast senkrecht zur Achse des Meilers oder horizontal zu derselben angeordnet. Im ersten Falle heisst der Meiler ein stehender, im zweiten ein liegender. Der gerichtete Meiler wird mit der Decke versehen und dann angezündet. Die Zufuhr der Luft wird so regulirt, dass die durch die Verbrennung erzeugte Hitze hinreicht, den grössten Theil der Holzmasse zu verkohlen. Statt in Meilern wird das Holz auch in besonders construirten Oefen (Meileröfen) oder in retortenähnlichen Vorrichtungen verkohlt. — Die animalische Kohle (Knochen-, Blut- und Fleischkohle) wird durch Erhitzung der betreffenden Stoffe in eisernen Cylindern oder Retorten erhalten. Die Knochenkohle enthält neben Kohlenstoff hauptsächlich noch phosphorsauren Kalk, wodurch die Oberfläche des Kohlenstoffs beträchtlich vergrössert und damit die Fähigkeit, Farbstoffe u. dergl. zu fixiren, erhöht wird. Die animalische Kohle zeigt meist ein geschmolzenes Ansehen, ist glänzend und schwerer verbrennlich als Holzkohle; alle Arten derselben enthalten ausserdem noch Stickstoff, der erst in sehr hoher Temperatur entweicht.

Russ.

Eine sehr fein vertheilte Form der vegetabilischen Kohle ist Russ (Kienruss, Lampenruss); er wird gewöhnlich erhalten, wenn ı wasserstoffreichen Verbindungen des Kohlenstoffs, den sogenanı Kohlenwasserstoffen, den Wasserstoff entzieht. Die gewöhnlichste : thode dieser Entziehung besteht in einer Verbrennung bei gehinder Luftzutritte und möglichst niederer Temperatur; hierbei verbrennt ' zugsweise der Wasserstoff als der leichter verbrennliche Antheil, w rend der Kohlenstoff in Gestalt zarter Flocken abgeschieden wird. chinesische Tusche enthält als Hauptbestandtheil einen sehr fei Lampenruss.

Fossile Kohlen.

Die fossilen Kohlen sind aus einem dem Verkohlungsprocesse seiner Wirkung ähnlichen, aber zu seiner Vollendung Jahrtausende fordernden Verwesungsprocesse organischer Körper entstanden; in F(desselben finden wir gewaltige Anhäufungen von Bäumen und Pflan überhaupt zwischen geschichteten Steinen als sogenannte Kohlenlager, Anthracit, Steinkohle oder Braunkohle eingeschlossen. Die foss Kohlen ordnen sich ihrem relativen Alter nach, mit dem jüngsten ginnend, wie folgt: 1. Braunkohle, 2. Steinkohle, 3. Anthracit. Obgl(nun aber die Braunkohle die jüngste der fossilen Kohlen ist, so ist selbe doch allen Thatsachen nach lange vor menschlicher Zeit als H masse abgelagert worden und es lässt sich daraus auf das Alter Steinkohle und des Anthracits ein ungefährer Schluss ziehen. Kohlenstoffgehalt der fossilen Kohlen wächst mit ihrem Alter. Er trägt bei der Braunkohle zwischen 60 bis 70, bei der Steinkohle zwisc 76 und 90 und bei dem Anthracit von 94 bis 98 Proc. Die Braunkol enthalten noch eine ziemliche Menge von Huminsäure, welche b Kochen mit Kalilauge mit tiefbrauner Farbe in Lösung geht. Die St kohlen enthalten davon höchst wenig, weshalb sie beim Kochen Laugen ein Filtrat von nur blass weingelber Farbe geben. Da Bra kohlen nach ihrem Aussehen sich manchmal von den Steinkohlen sch unterscheiden lassen, so kann das angegebene Verhalten als Untersc dungsmerkmal dienen. Der Anthracit ertheilt der Kalilauge beim Koc gar keine Färbung.

Cokes (Kohks) nennt man die Kohlen, welche beim Glühen Steinkohlen unter Luftabschluss zurückbleiben; sie werden hauptsäch als Nebenproduct bei der Leuchtgasbereitung erhalten; sie sind g Wärme- und Elektricitätsleiter, liefern hohe Hitzegrade, fordern a zur Entzündung starke Glühhitze und zum Fortbrennen einen kräfti Luftstrom.

Vorkommen.

Die fossilen Kohlen bilden eine eigene geognostische Formation geschichteten Gesteine. Dieselbe ist über alle Theile der Erde, se über die kältesten Erdstriche, verbreitet. Als das an Steinkohlen reicl Land der Erde erscheint gegenwärtig Nordamerika, dann folgen Engla Frankreich, Deutschland, Belgien, Oesterreich u. s. w. Sehr mächt und fast noch ganz unaufgeschlossene Lager von Steinkohle besitzt Chi

Alle diese Arten sogenannter organischer Kohle sind demnach in ihren Eigenschaften modificirt durch die in denselben enthaltenen Beimengungen, die Art ihrer Vertheilung, ihrer Structur und Cohärenz, ihren Ursprung u. s. w. Alle nehmen Theil an den jeder Art von Kohlenstoff gemeinsamen Charakteren. Wird Kohle mit Metalloxyden gemengt einer starken Hitze ausgesetzt, so werden die Oxyde zu Metallen reducirt, während gleichzeitig Kohlensäure gebildet wird. Obgleich bei gewöhnlicher Temperatur die Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff gleich Null ist, wie aus seiner Unveränderlichkeit an der Luft hervorgeht, so steigert sich hei höherer Temperatur dieselbe so sehr, dass der Kohlenstoff den Sauerstoff fast allen Körpern, namentlich Metalloxyden, ganz oder zum Theil zu entziehen vermag. Auch auf die Oxyde nicht metallischer Elemente wirkt der Kohlenstoff bei höherer Temperatur reducirend; so wird, wie bereits bekannt, die Schwefelsäure beim Erhitzen mit Kohle zu Schwefeldioxyd, die Phosphorsäure zu Phosphor reducirt u. s. w. Die Kohle findet daher vielfach als **Reductionsmittel** Anwendung.

Gemeinsamer chemischer Charakter.

Verbindungen des Kohlenstoffs.

Da der Kohlenstoff ein Bestandtheil aller organischen Verbindungen ist, so ergiebt sich hieraus selbstverständlich eine kaum übersehbare Zahl von Verbindungen des Kohlenstoffs, die eigentlich hier nun abgehandelt werden müssten. Aus Zweckmässigkeitsgründen ist man aber übereingekommen, alle Kohlenstoffverbindungen, die den Charakter organischer Stoffe an sich tragen, für sich gesondert abzuhandeln und zwar in der organischen Chemie, welche als die Lehre von den Kohlenstoffverbindungen definirt werden kann. Wir werden daher an dieser Stelle nur diejenigen Kohlenstoffverbindungen besprechen, welche man, als eines ausgesprochenen organischen Charakters entbehrend, zu den unorganischen Verbindungen zu stellen pflegt, welche aber allerdings ebenso gut in der organischen Chemie abgehandelt werden könnten.

Kohlenstoff und Sauerstoff.

Mit Sauerstoff verbindet sich der Kohlenstoff in mehreren Verhältnissen. Wir besprechen hier nur zwei dieser Oxyde. Diese sind:

		C		O
CO = Kohlenoxyd	. . . . . .	12	:	16
CO_2 = Kohlensäure	. . . . . .	12	:	32 (16.2).

Wir wollen mit letzterer Verbindung beginnen.

Kohlensäure. Kohlensäureanhydrid.

CO_2.

Moleculargewicht 44. Volumgewicht (Wasserstoff = 1): 22. Volumgewicht (atmosphärische Luft = 1) berechnet 1,5246, gefunden 1,529. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 27,68, Sauerstoff 72,32. Absolutes Gewicht: 1000 ccm wiegen 0,0896 g × 22 = 1,9712 g.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen stellt die Kohlensäure ein farbloses Gas von schwach säuerlichem, prickelndem Geruch und Geschmack dar, welches um die Hälfte schwerer als die atmosphärische Luft ist und Lackmustinctur schwach und vorübergehend röthet.

a) der gasförmigen.

Das Kohlensäuregas ist weder brennbar, noch unterhält es die Verbrennung brennender Körper; letztere verlöschen darin augenblicklich. Auch den Respirationsprocess der Thiere vermag es nicht zu unterhalten, Thiere und Menschen ersticken darin. In solcher Menge eingeathmet, in der es gerade nicht erstickend wirkt, oder auch wohl in grösserer Menge in Lösung durch den Magen in den Organismus gebracht, äussert es bestimmte Wirkungen. Es ruft eine Art Trunkenheit, Schwindel, ja Ohnmachten, Kopfschmerz und Betäubung hervor.

Das Kohlensäuregas ist in Wasser in bedeutender Menge löslich. Bei 0° und 760 mm Barometerstand absorbirt 1 Vol. Wasser 1,7967 Vol. Kohlensäuregas; mit der Temperaturerhöhung nimmt aber die Absorptionsfähigkeit des Wassers für das Gas, entsprechend seinem Verhalten zu Gasen überhaupt, in stetigem Verhältnisse ab. So absorbirt 1 Vol. Wasser von + 15° nur noch 1,002 Vol. Bei stärkerem Drucke dagegen verhalten sich die absorbirten Gewichtsmengen der Kohlensäure dem Drucke vielfach proportional. Die Volumensmengen bleiben aber dieselben. 1 Liter Wasser nimmt also bei + 15° z. B. unter dem Drucke von 1, 2, 3 bis 10 Atmosphären immer 1,002 Liter Kohlensäure auf; da aber die Dichtigkeiten des Gases in diesem Falle, entsprechend dem Mariotte'schen Gesetze, sich wie 1, 2, 3 bis 10 verhalten, so stehen die Gewichte der aufgelösten Kohlensäure in dem nämlichen Verhältnisse von 1, 2, 3 bis 10. Hieraus erklärt sich, warum kohlensäurehaltige Mineralquellen, welche, aus grosser Tiefe kommend, unter starkem Drucke zu Tage treten, mehr Kohlensäuregas enthalten, als den Absorptionsverhältnissen für gegebene Temperaturen und normalen Druck entspricht. Solche mit Kohlensäure übersättigte Wässer lassen nach aufgehobenem höherem Drucke den Ueberschuss ihrer Kohlensäure unter der Erscheinung des sogenannten Perlens wieder entweichen.

Die Auflösung des Kohlensäuregases in Wasser, künstlich bereitet auch wohl Sodawasser genannt, besitzt einen säuerlich prickelnden, er-

frischenden Geschmack und färbt Lackmuspapier nach Art schwacher Säuren weinroth. Die Röthung des Papiers verschwindet aber beim Trocknen an der Luft wieder. Beim Stehen an der Luft, rascher noch beim Kochen, verliert sie ihr sämmtliches Gas. Dasselbe gilt von den natürlichen kohlensäurehaltigen Wässern: den Mineralquellen, dem Brunnenwasser und den künstlichen moussirenden Getränken: dem Champagner, Bier, der Brauselimonade und den sogenannten Saturationen. Das Perlen und Schäumen dieser Flüssigkeiten beruht auf dem Entweichen eines Theiles der in ihnen enthaltenen Kohlensäure.

Bei einer Temperatur von 0° und einem Drucke von 36 Atmosphären verdichtet sich die Kohlensäure zu einer Flüssigkeit. Bei einer Temperatur von — 10° erfolgt diese Verdichtung schon bei einem Drucke von 27, und bei einer Temperatur von — 30° bei einem solchen von 18 Atmosphären. Dagegen erfolgt bei + 30° die Verdichtung erst unter einem Drucke von 73 Atmosphären; etwas oberhalb dieser Temperatur besitzt die Kohlensäure den sogenannten kritischen Punkt, über welchen hinaus sie durch keinerlei Druck sich verflüssigen lässt.

b) der liquiden.

Die liquide Kohlensäure ist eine farblose, vollkommen durchsichtige, sehr bewegliche, mit Wasser nicht mischbare und darauf ölartig schwimmende Flüssigkeit. Ihr Ausdehnungscoefficient ist ausserordentlich gross und sogar bedeutender als der des Gases. Das Volumgewicht der liquiden Kohlensäure beträgt bei — 10,8°: 0,9989, bei + 7,9°: 0,9067. Sie verdunstet ausserordentlich rasch und erzeugt dabei eine so grosse Verdunstungskälte, dass die Temperatur auf — 79° sinkt. Sie ist ein schlechter Elektricitätsleiter, eine chemisch sehr indifferente Substanz und röthet Lackmus, wie es scheint, nicht. Sie ist nämlich ein sehr schlechtes Auflösungsmittel, und lässt deshalb auch den trockenen Lackmusfarbstoff unverändert.

c) der festen Kohlensäure.

Starre Kohlensäure. Wird die liquide Kohlensäure bis auf — 70° abgekühlt, oder lässt man sie verdunsten, wobei, wie soeben bemerkt wurde, die Temperatur bis auf — 79° sinkt, oder lässt man bei der Temperatur, welche flüssiges Ammoniak im Vacuum erzeugt, einen Druck von 3 bis 4 Atmosphären einwirken, so erstarrt sie zu einer schneeähnlichen, unter Umständen auch glasartigen Masse. Dieselbe ist für gewöhnlich weiss und locker und ein schlechter Wärmeleiter und deshalb, und wegen ihrer niedrigen Temperatur verdunstet sie nur langsam an der Luft. Wenn man sie nicht fest zusammendrückt, so kann man sie eine Weile in der Hand halten, weil durch das fortwährende Verdampfen sich ein Gaspolster bildet, welches die unmittelbare Berührung mit der Haut beeinträchtigt. Drückt man sie aber fest zwischen den Fingern, so empfindet man einen Schmerz, wie wenn man glühendes Eisen berührt hätte, und es bildet sich eine Brandblase. Sie scheint auch in cubischen Krystallen erhalten werden zu können. Bei — 57° schmilzt sie und übt dann einen Druck von 5 Atmosphären aus. Dies

ist erklärlich, wenn man sich erinnert, dass der Siedepunkt der flüssigen Kohlensäure schon bei — 79° liegt.

Mittelst der starren Kohlensäure kann man sehr beträchtliche Temperaturerniedrigungen bewirken. Vermischt man sie nämlich mit Flüssigkeiten, welche sich mit ihr nicht chemisch vereinigen, bei so niedriger Temperatur auch nicht erstarren und selbst sehr flüchtig sind, wie z. B. mit Aether, so kann man mit einem derartigen Gemische Pfunde von Quecksilber in wenig Minuten zum Gefrieren bringen, und unter Umständen (bei raschem Evacuiren unter der Luftpumpe) eine Temperatur von — 100° erzielen. — Die Kohlensäure kann sonach alle drei Aggregatzustände annehmen.

Kohlensäurehydrat. Die Kohlensäure, so wie wir sie kennen, ist ein Anhydrid. Das Kohlensäurehydrat oder die Hydrokohlensäure, deren Zusammensetzung nach Analogie der kohlensauren Salze durch die Formel H_2CO_3 ($CO_2 + H_2O$) ausgedrückt werden müsste, existirt nicht. Die Annahme eines solchen hypothetischen Kohlensäurehydrats entspricht nicht nur der allgemeinen Theorie der Säuren, sondern ist auch durch den Umstand geboten, dass vermittelst einer solchen Supposition eine ungemein grosse Anzahl von organischen Verbindungen in eine höchst einfache genetische Beziehung zur Kohlensäure gesetzt werden kann. Von hier aus führt, wie Kolbe gezeigt hat, die Brücke, welche das unorganische Reich mit dem organischen verbindet. Die eingehendere Darlegung dieser Beziehungen gehört jedoch der organischen Chemie selbst an.

Constitution der Carbonate. Die Constitution der kohlensauren Salze oder Carbonate drücken wir durch die allgemeine Formel: $\begin{matrix}\overset{I}{M}O\\ \overset{I}{M}O\end{matrix}\overset{IV}{C}O$ aus, worin M ein einwerthiges Metallatom bedeutet. Die rationelle Zusammensetzung des hypothetischen Kohlensäurehydrats wird demnach durch die Formel: $\left.\begin{matrix}HO\\ HO\end{matrix}\right\}\overset{IV}{C}O$ gedeutet. In den neutralen Salzen denken wir uns beide Wasserstoffatome, in den sauren nur eines derselben durch ein gleichwerthiges Metallatom ersetzt.

Die Kohlensäure ist eine der schwächsten Säuren und wird daher aus ihren Verbindungen durch die meisten übrigen Säuren ausgetrieben, wobei sie sofort in Wasser und Anhydrid zerfällt. Da letzteres gasförmig ist, so erfolgt, wenn eine ihrer Verbindungen durch eine stärkere Säure zersetzt wird, die Erscheinung des sogenannten Aufbrausens. Auf der Löslichkeit oder Unlöslichkeit ihrer Verbindungen mit Basen beruhen mehrere für die Kohlensäure charakteristische Erscheinungen. Das Kohlensäuregas wird nämlich von Kalilösung oder auch wohl von festem Kalihydrat vollständig und rasch absorbirt, eine Thatsache, von der man praktische Anwendung (z. B. in der Eudiometrie, s. S. 261) macht, wenn es sich darum handelt, die Kohlensäure aus einem Gasgemenge zu entfernen oder ihr Volumverhältniss zu bestimmen. Ihre Absorption

durch Kalihydrat beruht darauf, dass sie mit demselben ein Salz bildet, welches in vorhandenem Wasser sich auflöst, bei Abwesenheit von Wasser aber starr ist. Kohlensäuregas in Kalkwasser geleitet, bewirkt darin sogleich Trübung und bald die Bildung eines weissen Niederschlages. Diese Eigenschaft der Kohlensäure, Kalkwasser zu trüben, benutzt man vorzugsweise zu ihrer Erkennung, indem sie sich dadurch von anderen Gasen unterscheidet. Sie beruht darauf, dass sich die Kohlensäure mit dem im Kalkwasser enthaltenen Kalk zu einem unlöslichen und daher niederfallenden Salze, zu kohlensaurem Kalk, vereinigt.

Beim Glühen mit Kohle wird der Kohlensäure ein Theil ihres Sauerstoffs entzogen und sie in Kohlenoxyd verwandelt. Wird aber Kohlensäuregas über zum Glühen erhitztes Kalium- oder Natriummetall geleitet, so entziehen diese Metalle der Kohlensäure ihren Sauerstoffgehalt vollständig und scheiden daraus schwarze, pulverförmige Kohle ab. Kein anderer Körper vermag aus der Kohlensäure auf ähnliche Art Kohle abzuscheiden. Dieser Versuch ist vorzugsweise deshalb interessant, weil er lehrt, dass aus dem farblosen Gase, der Kohlensäure, wirklich Kohle erhalten wird.

Bildung und Vorkommen.

Bildung und Vorkommen. Die Bildung der Kohlensäure ist eine sehr mannigfache und es gehört daher diese Verbindung zu den verbreitetsten in der Natur. Kohlensäure bildet sich bei der Verbrennung des Kohlenstoffs: des Diamants, Graphits und der gewöhnlichen Kohle; bei der Verbrennung aller organischen, weil kohlenstoffhaltigen Körper, daher bei dem Brennen jedes Lichtes, jeder Cigarre, des Holzes in unseren Oefen u. s. w., bei der Verwesung der organischen Körper, einem Vorgange, welcher, in seinem Wesen der Verbrennung sehr ähnlich, ohne bemerkbare Licht- und Wärmeentwickelung vor sich geht und längere Zeiträume beansprucht (s. S. 39); bei anderen Oxydationen und Zersetzungen organischer Körper, bei der Fäulniss derselben und bei der Gährung zuckerhaltiger Pflanzensäfte und des Zuckers überhaupt. Kohlensäure bildet sich ferner bei der Einwirkung gewisser Sauerstoffverbindungen auf kohlenstoffhaltige Körper, beim Kochen der Kohle mit Schwefelsäure (s. S. 177) oder Salpetersäure, bei der Einwirkung salpetersaurer Salze auf kohlenstoffhaltige Substanzen, beim Verbrennen des Kohlenoxyds, bei dem Respirationsprocesse und überhaupt beim Stoffwechsel der Thiere und Menschen, endlich bei im Erdinneren vor sich gehenden, meist noch nicht näher erklärten vulcanischen Processen. Bei der Zersetzung kohlensaurer Salze durch Hitze oder durch stärkere Säuren, sowie beim Glühen von Metalloxyden mit Kohle wird ebenfalls Kohlensäure gebildet.

Als Gas im freien Zustande findet sich die Kohlensäure in der Natur vor Allem in der atmosphärischen Luft, und zwar dem Volumen nach etwa 0,04 Proc. derselben betragend, in grösserer Menge in der ausgeathmeten Luft, zu etwa 4 bis 5 Proc., ferner als Bestandtheil der Hauttranspiration. In geschlossenen Räumen, wo viele Menschen ge-

athmet haben, oder wo Verbrennungs- und Gährungsprocesse stattfinden, in Theatern, grossen Versammlungssälen, in Kohlengruben, Schächten, Gährungskellern, sammelt sie sich zuweilen in solcher Menge an, dass nachtheilige Wirkungen auf den Organismus stattfinden, das Athmen erschwert wird, und selbst Erstickungs- und Betäubungszufälle eintreten können. Grosse Quantitäten Kohlensäure, durch vulcanische Thätigkeit im Erdinneren gebildet, entströmen an gewissen Stellen durch Ritzen und Spalten dem Erdboden, so bei Trier, Brohl und anderen Punkten der Rheingegend (bei Brohl entströmen der Erde dem Gewichte nach in 24 Stunden etwa 300 kg Kohlensäure), bei Eger, Pyrmont (Dunsthöhle), bei Neapel (*Grotta canina*, Hundsgrotte) und an mehreren anderen Orten in der Nähe des Vesuvs; ja sie wird in allen Kellern Neapels in reichlicher Menge angetroffen, und in länger verschlossen gewesenen ist sie so mächtig, dass hineintretende Personen sofort betäubt niederstürzen. In Italien nennt man die Stellen, wo sie dem Erdboden entströmt, Mofetten. Bei der Dunsthöhle in Pyrmont und der Hundsgrotte in Neapel zeigt sich die eigenthümliche Erscheinung, dass Menschen darin ohne sonderliche Beschwerde umhergehen können, während ein Hund oder eine Katze darin sehr bald an Erstickung zu Grunde gehen. Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem bedeutenden Volumgewichte und dem geringen Diffusionsvermögen des Kohlensäuregases; in Folge dessen sammelt es sich vorzugsweise am Boden der Höhle an und bildet dort eine unsichtbare, nur bis zu einer gewissen Höhe reichende Schicht; kleinere Thiere gerathen daher mit ihrem Kopfe in den Bereich dieser Schicht und ersticken darin. Auch von den noch thätigen Vulcanen wird Kohlensäure in ungeheurer Menge ausgestossen, so namentlich von den südamerikanischen. Wo die Kohlensäure im Inneren der Erde und unter hohem Drucke mit Wasser in Berührung kommt, wird sie von diesem oft in beträchtlichen Gewichtsmengen absorbirt und solches Wasser bildet dann, an irgend einer Stelle zu Tage tretend, jene Art von Mineralquellen, welche Säuerlinge oder Sauerbrunnen, bei einem Gehalte von Eisencarbonat aber Eisensäuerlinge oder Stahlquellen genannt werden. Der Kohlensäuregehalt dieser Säuerlinge ist verschieden und abhängig: 1. von der Temperatur der Quellen; 2. von der Wassertiefe des Quellenschachtes und 3. von der Meereshöhe der Quellen. Zu den bekanntesten derartigen Säuerlingen gehört jener von Selters. Geringe Mengen von Kohlensäure enthält ferner alles Brunnen- und Quellwasser. In Verbindung mit Metallen, in der Form kohlensaurer Salze ist die Kohlensäure ebenfalls ausserordentlich verbreitet, hauptsächlich mit Kalk verbunden, als Kalkstein, Marmor, Kreide, Dolomit, ganze Gebirgszüge bildend; auch im Thierreiche findet sich kohlensaurer Kalk häufig, so bestehen die Austernschalen, die Eierschalen, die Muscheln, die Perlen ganz oder zum grössten Theile aus kohlensaurem Kalk.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält Kohlensäuregas einfach durch Zersetzung eines kohlensauren Salzes, am besten des kohlensauren Kalkes,

mit einer stärkeren Säure, am besten Salzsäure oder auch wohl Salpetersäure. Schwefelsäure eignet sich hierzu weniger, weil sich ein schwerlösliches Salz, der schwefelsaure Kalk, bildet, der sich auf dem unzersetzten Carbonate niederschlägt und so die weitere Einwirkung der Säure hindert. Wählt man Salzsäure zur Zersetzung, so erfolgt diese nach beistehender Formelgleichung:

$$Ca\overset{O}{\underset{O}{}}CO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2,$$

bei Anwendung von Salpetersäure:

$$Ca\overset{O}{\underset{O}{}}CO + 2HONO_2 = Ca\overset{O}{\underset{O}{}}(NO_2)_2 + CO_2 + H_2O.$$

Das entweichende Gas kann über Quecksilber oder Wasser aufgefangen werden. Die liquide und starre Kohlensäure wird mittelst eigener Compressionsapparate dargestellt. Das Sodawasser, mit Kohlensäure übersättigtes Wasser, wird durch Einpressen von Kohlensäuregas in mit Wasser gefüllte Gefässe mittelst Compressionspumpen fabrikmässig gewonnen.

Praktische und physiologische Bemerkungen.

Praktische und physiologische Bemerkungen. Da die Kohlensäure sich bei so verschiedenartigen Vorgängen in so bedeutenden Mengen entwickelt und irrespirabel ist, so können, wenn von Menschen Räume betreten werden, in denen sie sich in bedeutender Menge angehäuft hat, leicht Unglücksfälle die Folge sein. Namentlich gilt dies von Gährungskellern, Brunnenschachten u. dgl. Ehe man solche Räume betritt, pflegt man sich von der Qualität der darin enthaltenen Luft gewöhnlich dadurch zu überzeugen, dass man, an einer Stange befestigt, eine brennende Kerze in den Raum senkt oder auch wohl brennendes Stroh hineinwirft. Verlischt die Kerze oder das Stroh, so ist die Luft allerdings so mit Kohlensäure geschwängert, dass der Raum nicht ohne Gefahr betreten werden kann. Allein es ist dabei zu bemerken, dass eine Kerze erst dann verlischt, wenn die Luft den vierten Theil ihres Volumens Kohlensäure enthält, eine Luft aber, welche nur 2 Proc. Kohlensäure enthält, sonach eine Menge, bei der jeder Körper fortfährt zu brennen, mehrere Stunden eingeathmet, schon beunruhigende Zufälle veranlassen kann. Die Entfernung der Kohlensäure aus solchen Räumen bewirkt man, wo es angeht, am einfachsten durch Ventilation oder durch Substanzen, welche die Kohlensäure chemisch binden, wie gelöschten Kalk oder Ammoniakliquor. — Die Frage, woher es komme, dass die atmosphärische Luft trotz der ungeheuren Quantitäten Kohlensäure, welche ihr durch die mannigfaltigsten Processe zugeführt werden, dennoch so geringe Quantitäten davon enthalte, wurde bereits S. 40, 41 beantwortet.

Das Kohlensäuregas findet eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Technik und in der Medicin. Man benutzt es zur Darstellung des Bleiweisses und anderer kohlensaurer Salze, ferner wird es zur Dar-

stellung von künstlichen Mineralwässern, sowie von anderen moussirenden erfrischenden Getränken benutzt. Die natürlichen Mineralwässer ahmt man künstlich nach, indem man Wasser mit Kohlensäure sättigt, nachdem man in demselben alle die Salze aufgelöst hat, welche in den natürlichen enthalten sind und zwar in den gleichen Gewichtsverhältnissen. — Zu Heilzwecken kommt die Kohlensäure in Form von kohlensauren Wässern, natürlichen und künstlichen, ferner von Brausepulvern und Saturationen in Anwendung; letztere werden bereitet, indem man kohlensaure Alkalisalze durch Pflanzensäuren (Citronensäure, Weinsäure) unter Zufügung einer entsprechenden Menge Wasser zersetzt. Ihre arzneilichen Wirkungen sind zwar wahrscheinlich nicht bedeutend, können es aber bei fortgesetzter Aufnahme durch Summirung werden. Puls und Temperatur werden durch sie etwas herabgesetzt, die Athembewegungen werden tiefer und langsamer. Auf die Verdauung und die Resorption im Magen und Darm wirkt sie anregend; hartnäckiges Erbrechen kann bei Abwesenheit von tieferen Gewebserkrankungen des Magens durch Aufnahme kohlensäurehaltiger Getränke vermindert werden.

Kohlenoxyd.

CO.

Moleculargewicht = 28. Volumgewicht (Wasserstoff = 1): 14. Volumgewicht (atmosphär. Luft = 1) berechnet 0,9702, gefunden 0,9674. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 42,86, Sauerstoff 57,14.

Eigenschaften.

Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses, in Wasser nahezu unlösliches Gas, welches bis 1877 als ein permanentes angesehen wurde; im genannten Jahre gelang es Cailletet, dasselbe zu verdichten. In Berührung mit brennenden Körpern entzündet es sich und verbrennt mit blassblauer, charakteristischer Farbe zu Kohlensäure. Es unterhält nicht allein den Respirationsprocess der Thiere nicht, sondern es wirkt positiv schädlich wie ein narcotisches Gift. In einer Luft, welche nur einige Procente Kohlenoxyd enthält, stirbt ein Thier sehr bald. Von diesem Gase rührt hauptsächlich die tödtliche Wirkung des Dampfes brennender Kohlen in geschlossenen Räumen her, ebenso das Kopfweh und die Betäubung, als Folge des Verweilens in einem Zimmer, in welchem sich bei schlechter Ventilation glühende Kohlen befinden oder in welchem die Ofenklappe geschlossen wurde, bevor noch die Kohlen auf dem Roste zu glühen aufhörten. Die giftige Wirkung des Kohlenoxyds beruht wohl darauf, dass die für das arterielle Blut (s. S. 40) charakteristische Verbindung der rothen Blutkörperchen mit Sauerstoff (Oxyhämoglobin) zerstört wird; das Kohlenoxyd treibt nämlich den Sauerstoff aus und es bildet sich Kohlenoxydhämoglobin, eine Verbindung, die statt Sauerstoff abzugeben, vielmehr solchen zur Ueberführung des

Kohlenoxyds in Kohlensäure verbraucht und so das Blut unbrauchbar für die Lebensprocesse macht.

Das Kohlenoxyd ist ein indifferenter Körper, doch geht es eigenthümliche Verbindungen mit Platinchlorür ein, von Kupferchlorür wird es in beträchtlicher Menge absorbirt. Mischt man es mit seinem gleichen Volumen Chlorgas und setzt das Gemisch dem Sonnenlichte aus, so bildet sich Chlorkohlenoxyd oder Phosgengas: $COCl_2$. Bei sehr hohen Temperaturen zerfällt das Kohlenoxyd in Kohle und Kohlensäure: $2CO = C + CO_2$.

Vorkommen.

Vorkommen. Kohlenoxyd bildet sich überall da, wo Kohle bei gehindertem Luftzutritte und Ueberschusse der Kohle verbrennt, namentlich beim Verbrennen höherer Kohlenschichten, wo die durch die Verbrennung der unteren Kohlenschichten gebildete Kohlensäure bei ihrem Durchgange durch die oberen glühenden zu Kohlenoxyd reducirt wird, welche erst an der Oberfläche, da, wo das Gasgemenge mit der Luft in Berührung kommt, wenn die Temperatur noch hoch genug ist, zu Kohlensäure verbrennt. Die bekannte blassblaue, leckende Flamme, welche man so häufig über Kohlenfeuern bemerkt, rührt von dieser Verbrennung des Kohlenoxyds her.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Kohlenoxyd, indem man einen langsamen Strom von Kohlensäure über Kohlen leitet, die in einem Porcellan- oder Glasrohre glühend erhalten werden: $CO_2 + C = 2CO$. Die Kohlensäure nimmt sonach ebenso viel Kohlenstoff auf, wie sie bereits enthält. Auch durch Glühen von Kreide (kohlensaurem Kalk) mit Kohle, sowie durch Glühen eines Gemenges von Zinkoxyd und Kohle gewinnt man Kohlenoxyd. Am leichtesten aber erhält man es durch Erhitzen von Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure. Die Oxalsäure ist eine erst in der organischen Chemie näher zu beschreibende Verbindung des Kohlenstoffs, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_2H_2O_4$ ausgedrückt wird. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entzieht diese, in Folge ihrer wasserentziehenden Eigenschaft (s. S. 179), Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss der Wasserbildung, wodurch die Oxalsäure geradeauf in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt: $C_2H_2O_4 - H_2O = C_2O_3 = CO_2 + CO$. Die Kohlensäure entfernt man, indem man das entweichende Gas durch Kalilösung leitet.

Volumetrische Zusammensetzung: a. des Kohlenoxyds.

Volumetrische Zusammensetzung. a. Des Kohlenoxyds. Die Bestimmung der volumetrischen Zusammensetzung des Kohlenoxyds aus den Volumgewichten seiner Bestandtheile ist deshalb unmöglich, weil der Kohlenstoff ein nicht vergasbarer Körper ist. Wollen wir nun die Bildung des Kohlenoxyds aus seinen Bestandtheilen im Sinne unserer Moleculartheorie erklären, so müssen wir seine volumetrische Zusammensetzung aus den Analogien erschliessen, welche das Kohlenoxyd mit anderen Verbindungen darbietet. Zu diesem Zwecke bedienen wir uns der Schlüsse, welche Berzelius bei der Bestimmung der atomistischen Zusammensetzungsweise des Kohlenoxyds leiteten. Berzelius nimmt folgende Thatsache zur Grundlage. Wenn Sauerstoffgas so viel Kohlenstoff aufnimmt, dass es in Kohlenoxydgas verwandelt

wird, so wird dessen Volumen genau doppelt so gross, als es vorher war. Da nun die Erfahrung bisher bewiesen hat, dass gasförmige Körper bei ihrer Vereinigung mit einander entweder dasselbe Volumen beibehalten oder sich zusammenziehen, niemals aber erweitern, so schliesst Berzelius, dass die hier entstehende Zunahme des Volumens nicht der Ausdehnung des Sauerstoffs zugeschrieben werden könne, sondern daher rühren müsse, dass ein Volumen Kohlenstoff hinzugekommen sei. Daraus folgert Berzelius, dass das Kohlenoxydgas aus 1 Atom Kohlenstoff und 1 Atom Sauerstoff bestehe. Dieselbe Schlussweise lässt sich auf die volumetrische Zusammensetzung des Kohlenoxyds anwenden: wir sind berechtigt, anzunehmen, dass 2 Volumina Kohlenoxydgas aus 1 Volumen des hypothetischen Kohlenstoffdampfes und 1 Volumen Sauerstoffgas entstehen, ferner, dass dieser Kohlenstoffdampf gleichfalls n Molecüle der Kohlenstoffverbindung C_2 enthalte. Demnach lässt sich die Bildung des Kohlenoxyds durch folgende, der Moleculartheorie entsprechende Gleichung interpretiren:

$$\underbrace{n\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{1 Vol. Kohlenstoffdampf}\\ =\, n\text{ Molecüle } C_2}} + \underbrace{n\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{1 Vol. Sauerstoff}\\ =\, n\text{ Molecüle } O_2}} = \underbrace{2\,n\,CO}_{\substack{\text{2 Vol. Kohlenoxyd}\\ =\, 2\,n\text{ Molecüle } CO.}}$$

Zu derselben Folgerung gelangt man, wenn man das Volumgewicht des Kohlenoxyds und des Sauerstoffs in Betracht zieht.

Das Volumgewicht des Kohlenoxyds ist	14 Gewthle.,
davon abgezogen das halbe Volumgewicht des Sauerstoffs . . .	8 „
so bleibt als Rest . .	6 Gewthle.

Diese Zahl 6 repräsentirt das Gewicht von einem halben Volumen Kohlenstoffdampf, welcher mit 8 Gewthln. oder $\frac{1}{2}$ Vol. oder Sauerstoff zu 1 Vol. oder 14 Gewthln. Kohlenoxydgas verbunden ist. Demnach muss 1 Vol. Kohlenoxydgas als aus $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlenstoffdampf und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas entstanden gedacht werden, welche Folgerung mit der obigen Moleculargleichung in genauester Uebereinstimmung steht.

b) der Kohlensäure.

b. Der Kohlensäure. Wenn man 2 Vol. Kohlenoxyd mit 1 Vol. Sauerstoffgas im Eudimeter verpufft, so beträgt das Volumen der entstandenen Kohlensäure 2 Vol., demnach genau so viel, wie das Volumen des Kohlenoxydgases. 2 Vol. Kohlenoxydgas vereinigen sich also mit 1 Vol. Sauerstoff und geben 2 Vol. Kohlensäuregas. Diese Thatsache findet durch folgende Formelgleichung ihre Erklärung:

$$\underbrace{2\,n\,CO}_{\substack{\text{2 Vol. Kohlenoxyd}\\ =\, 2\,n\text{ Molecüle } CO}} + \underbrace{n\,O_2}_{\substack{\text{1 Vol. Sauerstoffgas}\\ =\, n\text{ Molecüle } O_2}} = \underbrace{2\,n\,CO_2}_{\substack{\text{2 Vol. Kohlensäure}\\ =\, 2\,n\text{ Molecüle } CO_2}}$$

Verbrennt man Kohlenstoff in reinem Sauerstoffgase, so erfährt das ursprüngliche Gasvolumen keine Veränderung. Daraus folgt, dass die Kohlensäure ein ihrem eigenen Volumen gleiches Volumen Sauerstoff enthalten, und dass nach der Vereinigung eine Verdichtung stattgefunden haben muss. Diese Verdichtung erklären wir durch die Moleculargleichung:

$$\underbrace{n\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{1 Vol. hypothet. Kohlen-}\\ \text{stoffdampfes} =\, n\text{ Mol. } C_2}} + \underbrace{2\,n\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{2 Vol. Sauerstoff-}\\ \text{gas} =\, 2\,n\text{ Mol. } O_2}} = \underbrace{2\,n\,CO_2}_{\substack{\text{2 Vol. Kohlensäure}\\ =\, 2\,n\text{ Mol. } CO_2}}$$

Diese Gleichung steht wiederum in Uebereinstimmung mit den aus dem Volumengewicht der Kohlensäure fliessenden Folgerungen:

1 Vol. Kohlensäure wiegt	22 Gewthle.
davon ab 1 Vol. Sauerstoff	16 „
bleibt als Rest . .	6 Gewthle.

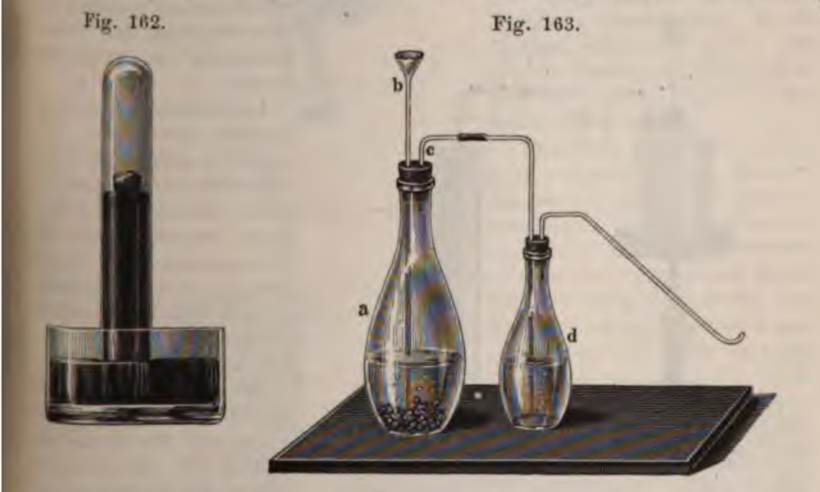
Diese Zahl 6 repräsentirt, wie vorhin beim Kohlenoxyd, das Gewicht von $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlenstoffdampf, welcher aber in der Kohlensäure mit 2 . 8 Gewthln. oder 1 Vol. Sauerstoff zu 22 Gewthln. oder 1 Vol. Kohlensäure verbunden ist. Und dies ist genau dasselbe, was obige Gleichung besagt.

Chemische Technik und Experimente.

Eigenschaften der organischen Kohlearten.

Um die gasabsorbirende Eigenschaft der Holzkohle anschaulich zu machen, füllt man einen Cylinder über Quecksilber mit Ammoniakgas, nimmt hierauf mittelst einer Zange eine glühende Kohle aus dem Ofen, taucht sie rasch unter

Fig. 162. Fig. 163.



das Quecksilber der pneumatischen Wanne, um sie auszulöschen, und lässt sie, ohne sie wieder aus dem Quecksilber herauszunehmen, in dem mit Ammoniakgas gefüllten Cylinder aufsteigen; es tritt rasch eine sehr beträchtliche Volumverminderung des Gases ein, welche sich durch das Aufsteigen des Quecksilbers bekundet. Da die gasabsorbirende Eigenschaft der Holzkohle für verschiedene Gase eine verschiedene ist, so kann man den Versuch mit mehreren Gasen neben einander ausführen. Fig. 162 veranschaulicht das Experiment.

Um die entfärbende Eigenschaft der Knochenkohle zu zeigen, kocht man Rothwein oder durch Lackmus gefärbtes Wasser mit frisch ausgeglühter Knochenkohle so lange, bis das Filtrat farblos erscheint. Bei guter Qualität der Kohle sind hierzu nur wenige Minuten erforderlich.

Die Eigenschaft der Knochenkohle, Metallsalze aus ihren Lösungen zu entfernen und in sich zu verdichten, wird am besten veranschaulicht, indem man destillirtes Wasser mit so viel einer Lösung von essigsaurem Blei ver-

setzt, dass darin Schwefelwasserstoff einen deutlichen Niederschlag von schwarzem Schwefelblei bewirkt. Diese Flüssigkeit wird gleichfalls mit einer entsprechenden Menge von Knochenkohle so lange gekocht, bis das Filtrat auf Zusatz von Schwefelwasserstoff völlig farblos bleibt.

Darstellung der Kohlensäure.

Die Darstellung des Kohlensäuregases ist sehr einfach. Es dient dazu der Apparat Fig. 163 (a. v. S.), dessen nähere Beschreibung überflüssig erscheint. Man giebt in die Entwickelungsflasche Marmorstücke, oder was eine ebenso regelmässige Gasentwickelung bewirkt, Urkalk. Kreide ist weniger zu empfehlen, da sie eine unregelmässige Entwickelung und ein unreines Gas giebt, besser erscheint Magnesit. Man bringt zu dem Marmor oder Kalk so viel Wasser, dass er ungefähr bedeckt wird und giesst dann durch die Trichterröhre in kleinen Partien Salzsäure hinzu. Die Gasentwickelung beginnt sofort unter heftigem Aufbrausen und wird nun regelmässig im Gange erhalten. Das Gas wird in einer zur Hälfte mit Wasser gefüllten Flasche gewaschen und über Wasser aufgefangen. Der Verlust, den man hierbei wegen der nicht geringen Löslichkeit des Kohlensäuregases in Wasser erleidet, wird durchaus nicht unbequem, wenn man dafür Sorge trägt, dass die Gasentwickelung in lebhaftem Gange bleibt.

Experimente mit Kohlensäure.

Fig. 164.



Folgende Versuche sind vorzugsweise geeignet, die Eigenschaften des Kohlensäuregases zu veranschaulichen.

Lackmustinctur, mit Kohlensäure geschüttelt, wird weinroth gefärbt; beim Kochen verschwindet diese Färbung wieder. Die Kohlensäure unterhält nicht die Verbrennung der Körper. Ein in eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche eingesenktes brennendes Kerzchen verlischt.

Das bedeutende Volumgewicht des Kohlensäuregases und die daraus sich ergebenden Erscheinungen lassen sich durch eine Reihe sehr lehrreicher Versuche veranschaulichen.

Wegen ihres bedeutenden Volumgewichtes lässt sich die Kohlensäure in leeren Cylindern trocken auffangen. Man leitet zu diesem Behufe das Gas mittelst einer Leitungsröhre bis auf den Boden eines vollkommen trockenen Glascylinders, Fig. 164. Die Luft wird daraus allmählich verdrängt und die Kohlensäure nimmt, von unten nach oben fortschreitend, ihre Stelle ein. Man kann dies einfach dadurch zeigen, dass man ein, an einem umgebogenen Drahte befestigtes Kerzchen brennend in den Cylinder senkt. Anfänglich brennt das Kerzchen bis auf den Boden des Cylinders gesenkt fort, bald aber verlischt es, wenn es bis zur Hälfte eingesenkt wird, und so geht dies in dem Grade, wie die Kohlensäure den Cylinder mehr und mehr anfüllt, fort, dass das Kerzchen immer weiter oben schon verlischt, bis es, an die Mündung gebracht, nicht mehr fortbrennt, wo dann der Cylinder mit Kohlensäuregas gefüllt ist.

n kann die Kohlensäure mitten durch die Luft aus einem Gefässe in eres Gefäss übergiessen, ganz ähnlich wie eine Flüssigkeit. Um diesen anzustellen, nimmt man zwei möglichst gleich grosse Glascylinder *A* Fig. 165, füllt den Cylinder *A* über Wasser mit Kohlensäuregas, verschliesst das offene Ende desselben unter Wasser mit einer passenden Glasplatte, hebt ihn aus dem Wasser der pneumatischen Wanne und stellt ihn mit der verschlossenen Mündung auf den Tisch. Hierauf nimmt man die Platte weg und giesst auf die in der Abbildung dargestellte Weise die Kohlensäure aus dem Cylinder *A* in den Cylinder *B*. Dass die Umfüllung in der That stattgefunden hat, erkennt man daraus, dass nun ein in dem Cylinder *A* gesenktes brennendes Kerzchen fortbrennen, in *B* dagegen verlöschen wird. Mit einiger Vorsicht angestellt, lässt sich der Versuch noch ein- bis zweimal wiederholen.

Fig. 165.



Man kann ferner eine an der Luft brennende Kerze dadurch auslöschen, dass man Kohlensäuregas darüber giesst. Um diesen Versuch anzustellen, füllt man einen weiten Cylinder auf die in Fig. 164 dargestellte Weise mit Kohlensäure und giesst diese nun genau so, wie wenn es eine Flüssigkeit wäre, auf eine brennende darunter gestellte Kerze. Dieselbe verlischt unmittelbar und zwar gerade so, wie wenn man Wasser darüber gegossen hätte.

Fig. 166.



Sehr eclatant lässt sich das hohe Volumgewicht der Kohlensäure auch durch folgenden Versuch darthun: Man bringt ein Becherglas auf die eine Wagner feinziehenden Wage, bringt dieselbe durch Auflegen von Gewichlie andere Wagschale genau ins Gleichgewicht und giesst nun die in ascylinder oder Glaskolben befindliche Kohlensäure in das Becherglas, tiges Sinken dieser Wagschale zur Folge hat.

Unfähigkeit der Kohlensäure, die Verbrennung und das Leben der ı unterhalten und zugleich ihr hohes Volumgewicht, lässt sich durch nde, sehr anschauliche Versuche zeigen. Auf den Boden eines hohen lers bringe man eine Blech- oder Pappscheibe, auf welche in einem

Kreise, der etwa gleich weit vom Rande wie vom Centrum entfernt ist, mehrere Wachskerzchen von verschiedener Länge aufgeklebt sind. Man zündet die Kerzchen an und leitet hierauf durch eine bis auf den Boden reichende Gasleitungsröhre einen regelmässigen Strom von Kohlensäuregas ein. Zuerst erlischt das niedrigste Licht, dann das nächst höhere etc. Statt der also vorgerichteten Scheibe kann man sich auch eines treppenförmig gebogenen Drahtes oder eines ebenso beschaffenen Glasstabes bedienen, auf dessen Stufen die Kerzchen geklebt sind. Die Vorrichtung versinnlicht Fig. 166, a. v. S. (Heumann).

In der Mitte eines ebenfalls möglichst hohen Glascylinders befestigt man eine Holz-, Papp- oder Blechscheibe, die nach einer Seite hin, um dem Gasleitungsrohre den Durchgang zu verstatten, einen Ausschnitt hat, bringt dann eine lebende Maus auf die Scheibe und führt die Gasleitungsröhre eines Kohlensäureentwickelungsapparates bis auf den Boden des Cylinders. Leitet man nun Kohlensäuregas ein, so lebt das Thier fort, bis die Kohlensäureschicht seinen Kopf erreicht. Dann stirbt es unter Convulsionen und gleichzeitig verlischt auch ein brennendes, hineingesenktes Kerzchen in dieser Höhe. Den Versuch veranschaulicht Fig. 167.

Fig. 167.



Um die Eigenschaft des Kohlensäuregases, Kalkwasser zu trüben, zu zeigen, leitet man in einen mit frisch bereitetem Kalkwasser etwa zur Hälfte gefüllten Glascylinder Kohlensäuregas. Es erfolgt sogleich Trübung und Niederschlag. Führt man aber mit dem Einleiten des Kohlensäuregases länger fort, so löst sich, indem sich doppelt kohlensaurer Kalk bildet, der entstandene Niederschlag zum Theil auf. Erhitzt man die Flüssigkeit, so trübt sie sich wieder stärker, weil die überschüssige Kohlensäure ausgetrieben und einfach kohlensaurer Kalk rückgebildet wird. Mittelst der Eigenschaft der Kohlensäure, Kalkwasser zu trüben, lassen sich mehrere auf ihr Vorkommen und Bildung bezügliche Experimente anstellen: Kalkwasser an der Luft stehen gelassen, überzieht sich bald mit einem Häutchen von kohlensaurem Kalk, wodurch das Vorkommen der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft erwiesen ist. Wenn man durch eine weite, an beiden Enden offene Glasröhre in eine Flasche mit Kalkwasser ausathmet, so wird dasselbe sogleich stark getrübt und schon nach wenigen Athemzügen bildet sich ein deutlicher Niederschlag.

Dass bei der Verbrennung jedes kohlenstoffhaltigen Körpers Kohlensäure gebildet wird, zeigt man ganz einfach dadurch, dass man ein Kerzchen in einer mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gefüllten Flasche einige Zeit brennen lässt und dann Kalkwasser in die Flasche bringt und schüttelt. Das Kalkwasser wird deutlich getrübt sein.

Um die Identität der durch Verbrennung von Kohle und Diamant gebil-
n Producte zu zeigen, verbrennt man auf die S. 52 beschriebene Weise ein
kchen Kohle im Sauerstoffgase und bringt dann Kalkwasser in die Flasche.
wird sogleich eine deutliche Trübung von kohlensaurem Kalk entstehen.
gt man statt Kalkwasser etwas Lackmustinctur in die Flasche, so wird
lbe weinroth gefärbt. Diesen Versuch kann man auch in nachstehender
e anstellen: An die Ausströmungsöffnung des mit Sauerstoffgas gefüllten
meters, Fig. 168, befestige man eine Kugelröhre, in deren Kugel sich einige
kchen Holzkohle befinden. Der absteigende Schenkel der Kugelröhre
det in ein Becherglas, welches Kalkwasser enthält. Lässt man nun Sauer-
fgas ausströmen, so bringt dasselbe, indem es über die Kohle durch das
kwasser streicht, in letzterem nicht die geringste Veränderung hervor. Er-

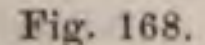


Fig. 168.



man aber die Kohlen in der Kugel mittelst einer untergestellten Lampe,
tzünden sie sich und verbrennen zu Kohlensäure, welche nun sogleich
Kalkwasser stark trübt. Befindet sich statt des letzteren durch Lackmus-
ur blau gefärbtes Wasser in dem Becherglase, so wird dieses unter den
en Bedingungen weinroth gefärbt.

Verbrennung des Diamants.

Um einen Diamant im Sauerstoffgase zu verbrennen, befestigt man einen
n Ausschussdiamanten mittelst etwas Gypsbrei an dem einen Ende eines
rnen Pfeifenstieles, dessen anderes Ende an einem umgebogenen Eisen-
e befestigt ist. Nachdem die Gypsmasse völlig trocken geworden ist, er-
man das herausragende Ende des Diamanten im Knallgasgebläse oder
st der Mitscherlich'schen Lampe zum lebhaften Glühen und taucht
uf die Vorrichtung rasch in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche. Der

Diamant verbrennt darin vollständig mit sehr glänzender Lichtentwickelung. Die gebildete Kohlensäure weist man durch Kalk- oder Barytwasser nach.

Die rasche Absorption des Kohlensäuregases durch Kalilauge macht man in nachstehender Weise anschaulich:

Einen kleinen, etwa 50 ccm fassenden Glascylinder von etwa 13 mm im Lichten füllt man mit vollkommen reinem Kohlensäuregase an, verschliesst unter Wasser sein unteres Ende mit einer Glasplatte und bringt ihn mit derselben in ein weiteres mit concentrirter Kalilauge grösstentheils gefülltes Gefäss von abgebildeter Gestalt derart, dass man erst, wenn das untere Ende der Röhre sich in der Kalilauge befindet, die Glasplatte wegzieht. Ist dieses geschehen, so befestigt man den Cylinder mittelst eines Retortenhalters in der in Fig. 169 veranschaulichten Weise, wobei man darauf zu sehen hat, dass das untere Ende des Glascylinders weit genug in die Kalilauge hinabreicht. Bald nachdem das Kohlensäuregas mit der Kalilauge in Berührung gekommen, beginnt letztere in dem Cylinder in die Höhe zu steigen, weil die Kohlensäure absorbirt wird. Wenn das Gas rein ist, wird in kurzer Zeit die ganze Röhre mit Kalilauge gefüllt. Bringt man hierauf mittelst einer gekrümmten Pipette etwas Salzsäure in

Fig. 169.



Fig. 170.



die Röhre, so wird die absorbirte Kohlensäure wieder frei und sämmtliche Kalilauge dadurch aus der Röhre verdrängt. Letzterer Versuch dient vorzugsweise dazu, um zu zeigen, dass die Kohlensäure, indem sie verschwindet, nicht zersetzt, sondern nur gebunden wird.

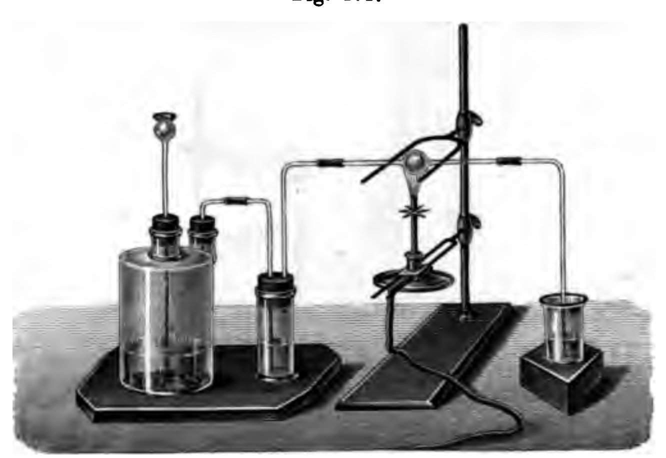
Dass das Kohlensäuregas auch von Wasser absorbirt wird, lässt sich am einfachsten dadurch zeigen, dass man in eine lange, mit Wasser gefüllte, an einem Ende verschlossene Glasröhre, Fig. 170, Kohlensäuregas in langsamem Strome einleitet. Die Blasen werden um so kleiner, je höher sie in der mit Wasser gefüllten Glasröhre emporsteigen.

Reduction der Kohlensäure.

Einer der interessantesten, mit Kohlensäuregas anzustellenden Versuche e Reduction desselben durch Kalium unter Abscheidung von Kohle; denn rch wird einerseits der Beweis geliefert, dass aus der Kohlensäure, einem sen Gase, rückwärts wieder Kohle erhalten werden kann, andererseits ; dieser Versuch ein sehr eclatantes Beispiel für den Satz, dass die Eigenten der Elemente in ihren Verbindungen oft ganz verloren gehen. Der ıch wird mit dem Apparate Fig. 171 angestellt.

n der Wulf'schen Flasche wird Kohlensäuregas entwickelt, welches in ich anschliessenden, Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche getrocknet In die an letztere luftdicht angepasste Kugelröhre bringt man, nachdem ınzen Apparate die atmosphärische Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, rbsengrosses, gut abgetrocknetes und von seiner Rinde befreites Stückchen m, leitet noch eine Weile Kohlensäuregas durch und erhitzt hierauf die l der Kugelröhre, worin das Kalium liegt, mittelst einer ziemlich starken amme bis zum Schmelzen des Kaliums. Sowie letzteres eintritt, findet

Fig. 171.



glänzende Feuererscheinung statt: das Kalium verbrennt auf Kosten des rstoffs der Kohlensäure, während sich in der Kugel kohlensaures Kali als ser Beschlag absetzt und an der Stelle, wo das Kalium lag, ein schwarzer ender Fleck von abgeschiedener Kohle sichtbar ist. Um bei diesem Ver- den Zutritt der atmosphärischen Luft zum Apparate vollständig abzu- essen, fügt man an das andere Ende der Kugelröhre mittelst eines Kaut- tschlauches eine nach abwärts gerichtete Glasröhre, die in Wasser taucht. also durchgeführte Versuch leidet an dem Uebelstande, dass sich hierbei eine sehr geringe Menge von Kohlenstoff, die auf weitere Entfernung kaum bar ist, abscheidet. Eine viel stärkere Abscheidung wird nach Heumann lt, wenn man durch den Apparat zuerst Wasserstoffgas leitet, dann die , wo das Kalium liegt, so stark erhitzt, dass die Kugel sich mit Kalium- pfen erfüllt und hierauf erst die Kohlensäure zutreten lässt. Die beiden werden constanten Entwickelungsapparaten entnommen, die mit Hähnen hen sind. Lässt man das Kohlensäuregas zutreten, so wird der Wasser- gashahn abgedreht. Das Arrangement versinnlicht Fig. 172 (a. f. S.).

Verdichtung der Kohlensäure.

Der gegenwärtig zur Verdichtung des Kohlensäuregases in Deutschland fast ausschliesslich angewendete Apparat ist der von Natterer construirte, der einfach darauf beruht, dass das Kohlensäuregas, ähnlich wie die Luft in der Windbüchse, in eine starke schmiedeeiserne Flasche gepresst wird. In der Gestalt, wie ihn die Mechaniker gegenwärtig liefern, versinnlicht ihn Fig. 174. Derselbe besteht aus dem Verdichtungsgefässe *r*, dem Pumpenstiefel *l*, der Kolbenstange *p* und einer Kurbel mit Schwungrad. In dem Pumpenstiefel *l* presst ein sich luftdicht bewegender Kolben, dessen Kolbenstange mittelst einer Stopfbüchse von der äusseren Luft abgesperrt ist, durch das Schwungrad in Bewegung gesetzt, die bei der kurzen, seitlichen, messingenen Ansatzröhre *s* in den Stiefel eintretende, vollkommen reine und trockene Kohlensäure in das Verdichtungsgefäss *r*. Die Kolbenstange ist unten an einem messingenen Querstück befestigt, welches zur Sicherung der verticalen Bewegung durch Coulissen geführt wird, welche auf beiden Seiten des Gestelles angebracht sind. Das Verdichtungsgefäss (in Fig. 173 für sich und im Durchschnitte abgebildet) ist eine starke schmiedeeiserne Flasche, welche dem Windbüchsenkolben entspricht und auf einen Druck von 150 Atmosphären geprüft sein muss. Dieselbe hat unten ein Kegelventil, welches dem kohlensauren Gase wohl den Ein-

Fig. 172.



tritt, nicht aber das Zurücktreten in den Stiefel *l* gestattet, da es sich nach innen öffnet und nach aussen schliesst. Am oberen Ende ist ein eiserner Aufsatz *g* angesetzt, in welchen eine horizontale messingene Röhre *n* mit feiner Spitze mündet. *g* ist in der Mitte durchbohrt, so dass, wenn man die Schraube *t* in die Höhe schraubt, die verdunstende Kohlensäure durch *g* und das Rohr *n* ausströmen kann; wenn aber die Schraube *t* wieder zugedreht wird, sich die Ausströmungsöffnung wieder schliesst.

Soll dieser Apparat zur Verdichtung der Kohlensäure in Thätigkeit gesetzt werden, so bestimmt man zunächst das Gewicht des abgeschraubten Verdichtungsgefässes, und schraubt es wieder an dem Pumpenstiefel fest, nachdem man in letzteren etwas Knochenfett gegossen hat, so dass dieses bei dem höchsten Stande des Kolbens den schädlichen Raum des Stiefels ausfüllt; man schraubt sodann auf die Metallplatte *ab*, Fig. 174, ein die Verdichtungsflasche hoch hinauf umgebendes Kupfergefäss, welches mit einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz gefüllt wird, bringt den Kohlensäureentwickelungsapparat durch eine Kautschukröhre mit der messingenen Ansatzröhre *s* in luftdichte Verbindung und macht 20 bis 30 Umdrehungen der Kurbel; hierauf öffnet man den Hahn des Verdichtungsgefässes, um die in ihm enthaltene atmosphärische Luft auszutreiben, was man am besten noch einmal wiederholt, schliesst dann den

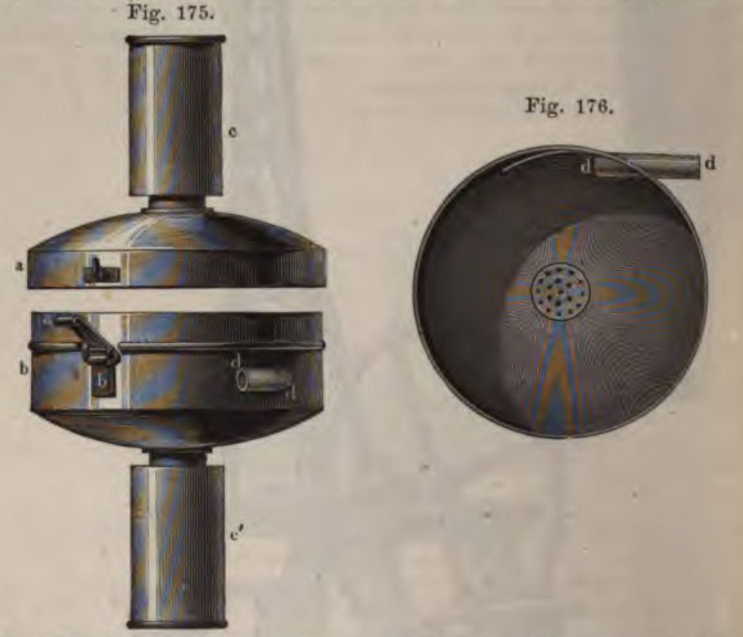


Fig. 173.

Fig. 174.

Hahn wieder und fährt nun fort zu pumpen, bis die Flasche sich zum grossen Theile mit flüssiger Kohlensäure gefüllt hat, wozu ungefähr 3000 bis 3500 Umdrehungen nothwendig sind, die in einem Zeitraume von zwei bis drei Stunden geleistet werden können. Von Zeit zu Zeit muss man sich durch Befühlen des oberen Theiles der Flasche und des Pumpenstiefels überzeugen, ob nicht eine zu bedeutende Erwärmung eingetreten ist; hat dies stattgefunden, so empfiehlt es sich, mit dem Pumpen so lange inne zu halten, bis eine Ausgleichung der Temperatur erfolgt ist. Das gebildete Wasser wird zeitweise abgelassen und frisches Eis nachgefüllt. Ist die Operation vollendet, so schraubt man das Verdichtungsgefäss wieder ab und wägt es. Die Gewichtszunahme giebt die Menge der gebildeten flüssigen Kohlensäure an. Nach dreistündigem Pumpen wird sie etwa 300 bis 375 g betragen. Es ist rathsam, die Flasche nur etwa zu $^2/_3$ mit flüssiger Kohlensäure zu füllen und die einmal gefüllte Flasche nie-

Fig. 175. Fig. 176.



mals vollständig zu entleeren, um bei den folgenden Füllungen sogleich mit dem Einpumpen fortfahren zu können, ohne erst die atmosphärische Luft entfernen zu müssen.

Lüftet man die Schraube t, so dringt sogleich die flüssige Kohlensäure heraus und wird sofort gasförmig, während ein anderer Theil des ausfliessenden Strahles in Form einer weissen Wolke erstarrt. Leitet man den Strahl der flüssigen Kohlensäure in ein dünnes Messinggefäss mit siebartig durchlöcherten Wänden, so wird der in schneeähnlichen Flocken erstarrende Theil zurückbehalten, kann zu Schneeballen geformt oder mit Aether zu einem Brei gemengt werden, der, mit Quecksilber zusammengebracht, dieses erstarren macht etc. Das zu diesem Zweck von Natterer empfohlene Messinggefäss veranschaulichen Fig. 175 und 176. a und b sind zwei Messingbüchsen, welche zusammengesteckt und durch Umdrehung an einander befestigt werden können. Da wo die Wölbung in die Handhaben $c\,c'$ übergeht, sind die Büchsen mit feinen

Sieböffnungen versehen und die Handhaben sind hohl. Eine seitliche Messingröhre *d* führt, wie Fig. 176 versinnlicht, in das Innere des Behälters. In diese Röhre wird die Ausströmungsröhre *n*, Fig. 173, der mit Kohlensäure gefüllten und umgekehrten schmiedeeisernen Flasche gesteckt und durch Umdrehen der Schraube *t* ein Strahl flüssiger Kohlensäure in den Behälter geleitet, wo ein Theil rasch verdampft und durch die Sieblöcher in die Handhaben und von hier nach aussen entweicht, während die starr gewordene Kohlensäure in dem Behälter zurückbleibt und nach dem Oeffnen desselben verwendet werden kann.

Fig. 177.



Die Handhaben sind, wie besonders bemerkt werden muss, mit einem Holzmantel, d. h. einem schlechten Wärmeleiter versehen.

Will man die verdichtete Kohlensäure in flüssiger Form zeigen, so dient dazu die Vorrichtung Fig. 177. Sie besteht aus einer ziemlich engen, dickwandigen Glasröhre, in deren Messingfassung sich ein Hahn *h* befindet (in unserer Figur geöffnet). Diese Fassung wird an die zu diesem Zwecke mit einem Schraubengewinde versehene Ausströmungsröhre *n* der Verdichtungsflasche Fig. 173 angeschraubt. Ist dieselbe umgedreht, so dass *t* nach unten gerichtet ist, so öffnet man den Hahn *h* und die Schraube *t*. Sobald die Glasröhre mit flüssiger Kohlensäure gefüllt ist, werden *t* und *h* geschlossen, die Glasröhre sammt ihrer Fassung von der Verdichtungsflasche abgeschraubt und in einen dickwandigen Glascylinder gebracht, der mit eiskaltem Wasser gefüllt ist. Die Gefahr der Zertrümmerung der Glasröhre wird dadurch vermindert, aber nicht gänzlich beseitigt.

Fig. 178.



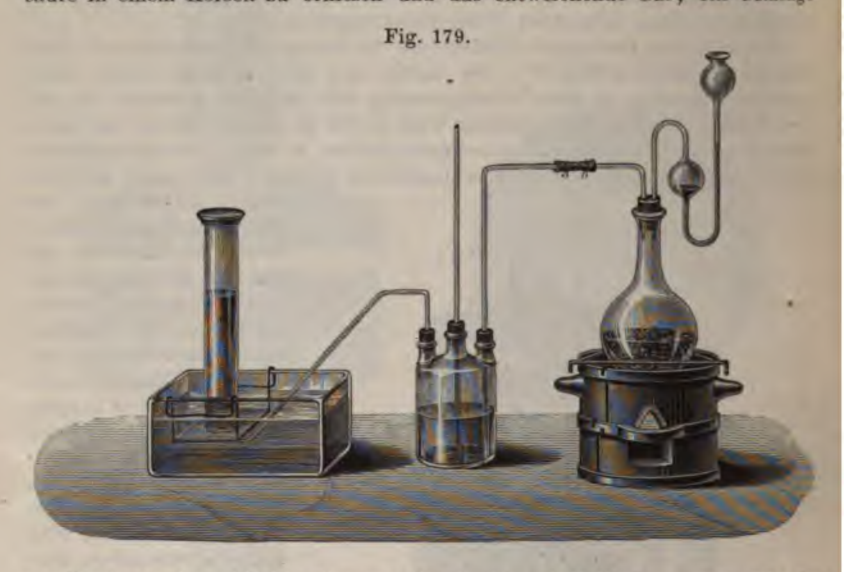
Die Verdichtung der Kohlensäure im Natterer'schen Apparate erfordert beträchtliche Mengen reinen kohlensauren Gases. Ein zur Entwickelung solcher Mengen sehr geeigneter, nach dem Principe der Döbereiner'schen Wasserstoffgaszündmaschine construirter Apparat ist in Fig. 178 in $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$ seiner natürlichen Grösse dargestellt. Derselbe besteht aus zwei Glas- oder Steingutcylindern, an deren Deckeln Glasglocken luftdicht eingekittet sind. Unter jeder der beiden Glasglocken steht auf einem Dreifuss ein durchlöchertes Gefäss von Kupferblech *A* und *B*, welche mit Marmorstücken gefüllt sind.

Die in den äusseren Gefässen befindliche Entwickelungsflüssigkeit ist verdünnte Salzsäure (1 Thl. Wasser auf 1 Thl. rohe Salzsäure). Von dem gemeinschaftlichen Ausströmungsrohre *g h* geht die nach Oeffnen der mit den Glocken communicirenden Hähne entwickelte Kohlensäure zunächst durch ein mindestens 1 m langes, ziemlich weites Chlorcalciumrohr, um sie vollkommen zu trocknen, und dann durch ein U-Rohr mit Natriumbicarbonat, um die mitgerissene Salzsäure zu binden; von hier aus gelangt sie mittelst eines Kautschukschlauches in die Ansatzröhre *s* des Pumpenstiefels.

Wenn man in jedes Gefäss *A* und *B*, Fig. 178, $\frac{1}{2}$ kg Marmorstücke eingefüllt hat, so kann man mit dem Einpumpen von Kohlensäure fortfahren, bis aller Marmor verzehrt ist. Es befinden sich alsdann etwas über 300 g flüssiger Kohlensäure in der Flasche *r*.

Darstellung von Kohlenoxyd. Die bequemste Methode, um Kohlenoxyd zu erhalten, besteht darin, krystallisirte Oxalsäure mit dem fünf- bis sechsfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben zu erhitzen und das entweichende Gas, ein Gemenge

Fig. 179.



von Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas, durch eine mit Kalilauge gefüllte Waschflasche zu leiten, wo die Kohlensäure absorbirt wird. Der Apparat Fig. 179 versinnlicht die Methode der Darstellung ohne weitere Beschreibung. Das Gas wird über Wasser aufgefangen.

Um Kohlenoxyd durch Reduction der Kohlensäure mittelst Kohle darzustellen, eignet sich sehr gut der in Fig. 180 abgebildete, von Heumann zweckdienlich modificirte Apparat. In der Rinne des Lampenofens erhitzt man eine 40 bis 50 cm lange, mit Holzkohlenstückchen gefüllte Verbrennungsröhre zum starken Glühen und leitet einen durch Chlorcalcium getrockneten langsamen Kohlensäurestrom durch die Röhre. Das durch Reduction gebildete Kohlenoxyd tritt durch eine zweite U-förmige Röhre, welche mit Natronlauge imprägnirte Bimssteinstücke enthält; dieselben haben den Zweck, etwaige unzersetzt gebliebene Kohlensäure zu absorbiren. An der verengten Mündung der bajonetförmigen Röhre wird das ausströmende Gas entzündet; es brennt mit bläulicher Flamme. — An dem inneren Cylinder des Entwickelungsappara-

tes ist eine vortheilhafte Abänderung ersichtlich; die untere Mündung desselben ist nämlich durch einen Kork verschlossen, in welchen eine offene nach aufwärts gebogene Röhre eingesetzt ist. Dieselbe hat den Zweck, stets immer

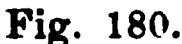
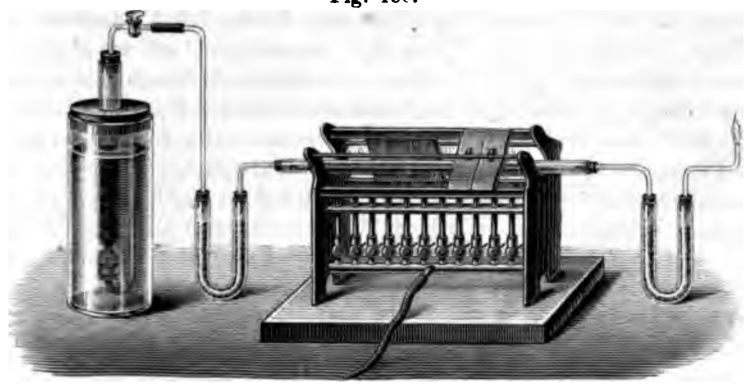


Fig. 180.



den oberen Theil der Säure, welche am wenigsten Salz gelöst enthält, in den Cylinder gelangen zu lassen. Die Röhre darf nicht zu eng sein, und muss 1,5 bis 2 cm Weite besitzen.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Mit Wasserstoff geht der Kohlenstoff sehr zahlreiche Verbindungen ein; die Mehrzahl derselben pflegt man jedoch in dem organischen Theile der Chemie abzuhandeln. Sie sind zum Theil gasförmig, zum Theil flüssig oder auch wohl starr. Wir werden hier nur zwei gasförmige beschreiben, obgleich auch sie zu den sogenannten organischen Verbindungen gezählt werden können. Es sind dies folgende:

		C	H
CH_4 =	Methan (Sumpf- oder Grubengas) . . .	12 :	4
C_2H_4 =	Aethylen (ölbildendes Gas)	24 :	4

Methan (Methylwasserstoff).

CH_4.

Moleculargewicht = 16. Volumgewicht (Wasserstoff = 1): 8. Volumgewicht (atmosphärische Luft = 1) berechnet 0,5544, gefunden 0,5590. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 75,0, Wasserstoff 25,0.

Eigenschaften.

Das Methan, nach seinem Vorkommen gewöhnlich als Gruben- oder Sumpfgas bezeichnet, ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches, an der Luft mit einem brennenden Körper berührt, sich entzündet und mit

gelblicher, wenig leuchtender Flamme verbrennt. Die Producte der Verbrennung sind Wasser und Kohlensäure. Mit 2 Vol. Sauerstoff vermischt und angezündet, verbrennt es unter heftiger Explosion. Ebenso, jedoch mit geringerer Heftigkeit, explodirt es, wenn es mit 10 Vol. atmosphärischer Luft, welche 2 Vol. Sauerstoff entsprechen, vermischt wird. Wenn die beigemengte Luft weniger als das sechsfache oder mehr als das vierzehnfache Volumen des Grubengases beträgt, so findet eine Explosion nicht statt. Das Grubengas erfordert übrigens zur Entzündung eine hohe Temperatur.

Das Grubengas ist indifferent gegen Pflanzenfarben, kann mit Luft gemengt eingeathmet werden, ohne irgend welche Beschwerden zu verursachen; in Wasser löst es sich nicht viel reichlicher als reines Wasserstoffgas: bei + 4° nimmt 1 Vol. Wasser 0,049 Vol. desselben auf. Früher wurde es zu den sogenannten permanenten Gasen gerechnet; Cailletet gelang es, dasselbe bei einer Temperatur von — 11° und einem Druck von 180 Atmosphären zu verdichten.

Ein Gemenge von 1 Vol. Grubengas und 2 Vol. Chlorgas verbrennt, mit einem brennenden Körper berührt, unter Bildung von Chlorwasserstoff und Abscheidung von Kohle. Im Dunkeln und ohne entzündet zu werden üben Chlorgas und Methan keine Einwirkung auf einander aus, wird jedoch ein Gemenge beider Gase nur dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt oder gar vom Sonnenlichte bestrahlt, so entzieht das Chlor dem Methan einen Theil seines Wasserstoffs und es bildet sich Chlorwasserstoff und ein chlorhaltiges Methan, in dem 1, 2, 3 oder auch alle — je nach der Menge des zugeleiteten Chlors — Atome Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl von Chloratomen ersetzt sind, z. B.:

CH_3Cl = Einfach-Chlormethan enthält 1 Atom,

CH_2Cl_2 = Zweifach-Chlormethan 2 Atome Wasserstoff des Methans = CH_4 durch Chlor ersetzt u. s. f. Die Bildung dieser Chlorsubstitutionsproducte beruht auf der grossen Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff (vergl. S. 110). Die eingehendere Betrachtung dieser Producte gehört der organischen Chemie an.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Grubengas findet sich nicht selten in reichlicher Menge fertig gebildet in Steinkohlenlagern, aus denen es sich in die Gruben und Stollen verbreitet, sich da mit der atmosphärischen Luft mischt, diese explosiv macht und so die „schlagenden Wetter" oder „feurigen Schwaden" erzeugt. Betritt man derartige, mit dem explosiven Gasgemenge erfüllte Räume mit einem Lichte, so findet Explosion statt, ein Umstand, der bereits vielen Menschen das Leben gekostet hat. Die gegen diese Eventualität Schutz gewährende Davy'sche Sicherheitslampe wird weiter unten beschrieben werden. In sehr reichlicher Menge und ziemlich rein entwickelt sich ferner das Grubengas (daher auch der Name Sumpfgas) aus dem Schlamme stehender Gewässer, in denen organische Substanzen verwesen. Die Gasblasen, welche aus solchem Schlamme aufsteigen, wenn man ihn mit einem Stocke aufrührt, bestehen

Wesentlichen aus diesem Gase. Auch an mehr oder weniger von hlenflötzen entfernten Orten strömt es zuweilen aus der Erde, so bei dlay in Schottland und bei Baku am Kaspischen Meere (heilige Feuer ı Baku). Auch aus den Petroleumquellen Pennsylvaniens entweicht pen anderen brennbaren Gasen Methan. Dieses bildet sich ferner nz allgemein bei der Fäulniss, sowie bei der trockenen Destillation ganischer, pflanzlicher Stoffe, d. h. bei dem Erhitzen derselben bei schluss der atmosphärischen Luft. Es ist deshalb auch ein Bestandeil des Leuchtgases aus Holz und Steinkohlen, der Kerzenflammen u. s. w.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält Grubengas in reinem Zustande durch ühen eines Gemenges von essigsaurem Natron mit Natronhydrat oder sser noch mit Natronkalkhydrat. Es bildet sich kohlensaures Natron, elches als feste Verbindung zurückbleibt und Methan, das entweicht. ie Deutung dieses Vorganges gehört eigentlich dem Gebiete der orgaschen Chemie an. Da indess die Trennung der beiden Gebiete nur urch Gründe der Zweckmässigkeit, nicht aber etwa durch die durchaus rschiedene Natur ihrer Objecte geboten ist, so lässt sich eine Deutung ich leicht durch unsere bis jetzt erworbenen Vorstellungen bewerkelligen. Man kann nämlich das essigsaure Natron als kohlensaures atron auffassen, in welchem eines der beiden durch Vermittelung des uerstoffs mit dem Radical der Kohlensäure (CO) in Verbindung getzten Natriumatome sammt diesem Sauerstoff durch das Radical ethyl, CH_3, ersetzt ist. Die rationellen Formeln der beiden Verbinngen drücken die hier obwaltenden Beziehungen deutlich aus:

$$\left.\begin{matrix}NaO\\NaO\end{matrix}\right\}CO \qquad\qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\NaO\end{matrix}\right\}CO$$

Kohlensaures Natron — Essigsaures Natron.

Wirkt nun auf essigsaures Natron bei starker Hitze Natronhydrat n, so findet eine Zersetzung in der Weise statt, dass Natriumoxyd an e Stelle des Radicals Methyl tritt, wodurch kohlensaures Natron enteht, während das Methyl sich mit dem Wasserstoff des Hydrats zu ethan verbindet:

$$\begin{matrix}CH_3\\NaO\end{matrix}CO + NaOH = \begin{matrix}NaO\\NaO\end{matrix}CO + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}.$$

Durch directe Vereinigung seiner Elemente konnte bis jetzt das ethan nicht dargestellt werden.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Aus der eudiometrischen nalyse des Grubengases ergiebt sich, dass 1 Vol. dieses Gases zur Verbrennung Vol. Sauerstoffgas braucht und mit 1 Vol. des letzteren Wasser, mit dem deren Volumen 1 Vol. Kohlensäure bildet:

$$\underbrace{n\,CH_4}_{\substack{1\text{ Vol. Methan}\\=n\text{ Mol. }CH_4}} + \underbrace{2n\,O_2}_{\substack{2\text{ Vol. Sauerstoff}\\=2n\text{ Mol. }O_2}} = 2H_2O + \underbrace{n\,CO_2}_{\substack{1\text{ Vol. Kohlensäure}\\=n\text{ Mol. }CO_2.}}$$

1 Vol. Grubengas enthält aber, unter der Voraussetzung, dass 6 Gewthle. Kohlenstoff $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlenstoffdampf repräsentiren, $\frac{1}{2}$ Vol. des letzteren und 2 Volumgewichte Wasserstoff:

Das Volumgewicht des Methans ist	8 Gewthle.
Davon abgezogen 2 Volumgewichte Wasserstoff	2 „
so bleibt als Rest . . .	6 Gewthle.,

welche das Gewicht von $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlendampf darstellen.

Somit müssen 2 Vol. Methan als durch chemische Vereinigung und Condensation von 4 Mol. Wasserstoff und 1 Vol. des hypothetischen Kohlenstoffdampfes entstanden gedacht werden, was wir im Sinne der Moleculartheorie durch die Gleichung:

$$\underbrace{n\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{1 Vol. Kohlenstoffdampf}\\ = n \text{ Mol. } C_2}} + \underbrace{4\,n\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{4 Vol. Wasserstoff}\\ = 4\,n \text{ Mol. } H_2}} = \underbrace{2\,n\,CH_4}_{\substack{\text{2 Vol. Methan}\\ = 2\,n \text{ Mol. } CH_4}}$$

interpretiren.

Aethylen. Oelbildendes Gas.

C_2H_4	$\left.\begin{matrix}CH_2\\H_2\end{matrix}\right\}\overset{IV}{C}$
Empirische Formel.	Rationelle Formel.

Moleculargewicht 28. Volumgewicht (Wasserstoff = 1): 14. Volumgewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 0,968, gefunden 0,976. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 85,71, Wasserstoff 14,29.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Aethylen ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, unangenehmem Geruche, es kann nicht eingeathmet werden und wirkt auch positiv schädlich auf den thierischen Organismus. Mit einem brennenden Körper berührt, entzündet es sich und brennt mit heller, leuchtender Flamme. Mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gemengt, liefert es bei einem gewissen Volumverhältnisse ebenfalls ein explosives Gemenge, und zwar bei dem Verhältnisse von 1 Vol. Aethylengas und 3 Vol. Sauerstoff oder 15 Vol. atmosphärischer Luft. Die Explosion mit Sauerstoff ist ausserordentlich heftig und man hat sich daher vor zufälliger Vermengung dieser beiden Gase wohl zu hüten.

In Wasser ist das Aethylengas ziemlich löslich; bei 0° absorbiren 100 Vol. Wasser 25,6 Vol. Gas, bei + 20° aber nur noch 14 Vol.; das Gas kann daher bei seiner Bereitung über warmem Wasser aufgefangen werden. Wird es unter Druck auf — 110° abgekühlt, so verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit; dieselbe übt bei — 75° einen Druck von 4 bis 5, bei 0° einen solchen von 42 Atmosphären aus.

Durch eine stark glühende Röhre geleitet, wird es in sehr dichte, schwarze Kohle und in ein doppeltes Volumen Wasserstoffgas zerlegt; eine ähnliche Zersetzung erleidet es, wenn man anhaltend elektrische Funken

ch dasselbe schlagen lässt. Ist die Röhre während des Durchleitens schwach glühend, so wird es in Kohle und Grubengas zerlegt. Die- »e Zerlegung erfolgt auch beim Anzünden und Brennen des Gases. verbrennt dabei nicht unmittelbar in Wasser und Kohlensäure, son- n es zerfällt zuerst in Grubengas, welches verbrennt, und Kohle, che durch die bei der Verbrennung erzeugte Hitze weissglühend wird l in dem feinvertheilten Zustande, in welchem sie sich in der Flamme indet, das Leuchten der letzteren bewirkt. Diese Thatsache ist, wir später sehen werden, für die Theorie der Flamme sehr wichtig.

Das Aethylen wird in reichlicher Menge von Schwefelsäureanhydrid, n rauchender und gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure absorbirt. ird es in der Kälte mit dem gleichen Volumen Chlorgas gemischt und ıgere Zeit stehen gelassen, so vereinigt es sich mit dem Chlor zu einer chtigen, ölartigen Flüssigkeit von ätherischem Geruche. Von dieser genschaft hat es den älteren Namen ölbildendes Gas erhalten. Das oduct dieser Einwirkung ist Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, welches unter m Namen *Aethylenum chloratum*, s. *Liquor Hollandicus* (Oel der hol- ıdischen Chemiker) als örtliches Anästheticum bei Neuralgien und ıtzündungen medicinische Verwendung findet.

Aethylen-chlorid.

Wird ein Gemenge von 1 Vol. Aethylengas und 2 Vol. Chlorgas t einer Flamme berührt, so verbrennt es mit rothem Feuer unter ıscheidung von Kohle und Bildung von Chlorwasserstoff:

$$\underbrace{n\,C_2H_4}_{\substack{\text{1 Vol. Aethylen} \\ = n\text{ Mol.}}} + \underbrace{2n\,Cl_2}_{\substack{\text{2 Vol. Chlor} \\ = 2n\text{ Mol.}}} = 4\,HCl + C_2$$

Vorkommen. Das Aethylen ist ein Bestandtheil des Gasgemenges r Kohlengruben und des Leuchtgases aus Holz, Harz und Steinkohlen, erhaupt gleich dem vorhergehenden, ein Bestandtheil der durch die ›ckene Destillation organischer Stoffe erhaltenen gasförmigen Producte. ıs Leuchten der Flamme des Leuchtgases, unserer Lampen und Kerzen zum grossen Theile von diesem Gase abhängig.

Vorkommen.

Darstellung. Man erhält Aethylengas durch Erhitzen eines Ge- enges von 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Alkohol er Weingeist. Der Vorgang beruht auf den wasserentziehenden Eigen- haften der Schwefelsäure (s. S. 179). Die Zusammensetzung des kohols wird durch die Formel C_2H_6O ausgedrückt; tritt auf je 1 Mol. r Verbindung Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss der Wasser- ldung aus, so resultirt Aethylen:

Darstellung.

$$C_2H_6O - H_2O = C_2H_4.$$

Volumetrische Zusammensetzung. 1 Vol. Aethylengas erfordert r vollständigen Verbrennung 3 Vol. Sauerstoffgas und giebt damit 2 Vol. ›hlensäuregas und Wasser:

Volumetrische Zusammensetzung.

$$\underbrace{n\,C_2H_4}_{\substack{\text{1 Vol. Aethylen}\\ = n\ \text{Mol.}}} + \underbrace{3\,n\,O_2}_{\substack{\text{3 Vol. Sauer-}\\ \text{stoff}\\ = 3\,n\ \text{Mol. } O_2}} = 2\,H_2O + \underbrace{2\,n\,CO_2}_{\substack{\text{2 Vol. Kohlen-}\\ \text{säure}\\ = 2\,n\ \text{Mol. } CO_2.}}$$

Demnach ist der Wasserstoff in diesem Gase mit doppelt so viel Kohlenstoff verbunden wie im Sumpfgase. Nehmen wir also wiederum an, dass 1 Vol. des hypothetischen Kohlenstoffdampfes n Mol. C_2, 1 Vol. Wasserstoff n Mol. H_2 enthalten, so muss 1 Vol. Aethylengas als aus 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 2 Vol. Wasserstoff entstanden gedacht werden, was nachstehende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{n\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{1 Vol. Kohlen-}\\ \text{stoffdampf}\\ = n\ \text{Mol. } C_2}} + \underbrace{2\,n\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{2 Vol. Wasser-}\\ \text{stoff}\\ = 2\,n\ \text{Mol. } H_2}} = \underbrace{n\,C_2H_4}_{\substack{\text{1 Vol. Aethylengas}\\ = n\ \text{Mol. } C_2H_4.}}$$

Diese Gleichung, rückwärts gelesen, erklärt auch, warum 1 Vol. Aethylen durch eine glühende Röhre geleitet, in 2 Vol. Wasserstoff zerfällt, dabei muss man sich aber erinnern, dass der Kohlenstoffdampf nicht zu existiren vermag.

Theorie der Flamme und Anwendung derselben.

Grubengas und Aethylengas sind Bestandtheile des Leuchtgases aus Holz, Steinkohlen, Harz u. s. w. Dieselben Gase werden auch bei der trockenen Destillation organischer Körper und bei ihrer allmählichen Verbrennung, wie sie in unseren Lampen und Kerzen stattfindet, gebildet. Verbrennung an der Luft ist bekanntlich Oxydation unter Wärme- und Lichtentwickelung. Nun sind die Bestandtheile unserer Leuchtstoffe vorzugsweise Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; verbrennen sie, so wird in letzter Instanz ihr Kohlenstoff zu Kohlensäure und ihr Wasserstoff zu Wasser oxydirt; allein bevor diese Endproducte gebildet werden, bilden sich, namentlich bei unvollkommenem Luftzutritte, verschiedene intermediäre Producte, worunter die obengenannten Kohlenwasserstoffe; von der Gegenwart derartiger brennbarer Gase ist die Verbrennung organischer Körper *mit Flamme* abhängig.

Brennen alle Körper mit Flamme? Wenn nun diese Frage nicht für alle Körper bejaht werden kann, so erhebt sich sofort eine zweite: woher rührt die Flamme bei der Mehrzahl der brennenden Körper? Um diese beiden Fragen zu beantworten, wird es sich empfehlen, zunächst von den verwickelten Processen, welche ohne Zweifel bei complicirter zusammengesetzten Stoffen, wie es die organischen Körper sind, obwalten müssen, abzusehen und an die Erscheinungen zu erinnern, welche sich bei der Verbrennung elementarer Stoffe darboten. Um die Art der Verbrennung elementarer Stoffe in Sauerstoff zu zeigen (S. 34, 52), wurden verbrannt: 1. Schwefel, 2. Phosphor, 3. Kohle, 4. Eisen. Schwefel und Phosphor verbrannten *mit*, Kohle und Eisen *ohne Flamme*. In der

mit Sauerstoff gespeisten Wasserstoffflamme lernten wir 5. eine Flamme kennen, welche die heftigsten Hitzegrade (s. S. 60, 76) erzeugt, während ihre Lichtentwickelung nur eine sehr schwache ist. Wenn nun Schwefel, Phosphor und Wasserstoff einerseits, Kohle und Eisen andererseits trotz ihrer sonstigen Verschiedenheit ähnliche Erscheinungen bei gleichartigen Einwirkungen darbieten, so müssen auch zwischen ihnen bestimmte Eigenthümlichkeiten auffindbar sein, welche der einen Reihe von Stoffen gemeinsam sind, während sie der anderen fehlen. Nun ist der Wasserstoff ein Gas, Schwefel und Phosphor Stoffe, welche durch die Hitze vergast werden, Kohle und Eisen aber Körper, welche unter keinen Umständen vergast werden können. In dieser Gleichartigkeit des Verhaltens haben wir den Grund, warum die eine Reihe von Stoffen mit, die andere ohne Flamme verbrennt.

Jede Flamme ist nämlich ein brennendes Gas, oder ein bis zum Glühen erhitzter gasartiger Körper. Wenn daher ein Körper bei seiner Verbrennung weder brennbare Gase liefert, noch selbst durch die bei der Verbrennung erzeugte Hitze gasartig wird, so kann er nicht mit Flamme brennen, er wird nur glühen. Und dies ist nun in der That bei der Kohle und dem Eisen der Fall. Die Kohle verflüchtigt sich bei keiner bekannten Temperatur, und die durch die Verbrennung der Kohle gebildete Kohlensäure ist kein brennbares, sondern ein vollständig verbranntes Gas; das bei der Verbrennung des Eisens, eines ebenfalls feuerbeständigen Körpers, gebildete Eisenoxydoxydul ist gleichfalls ein feuerbeständiger Körper. Dagegen brennen alle entzündlichen Gasarten mit Flamme, sowie alle Körper, welche entweder bei der durch ihre Verbrennung erzeugten Hitze selbst gasförmig werden oder gasförmige, noch weiter brennbare intermediäre Zersetzungsproducte liefern. So brennen Oel, Talg und Holz mit Flamme, weil sich beim Erhitzen dieser Leuchtstoffe brennbare Gasarten entwickeln, worunter namentlich Grubengas und Aethylengas.

Die Flammen sind nun leuchtend oder nicht leuchtend. Nicht leuchtend, wenigstens unter gewöhnlichen Verhältnissen, sind nur die Flammen, welche reine Gase sind. So ist die reine Wasserstoffgasflamme kaum sichtbar und die des Weingeistes im Sonnenlichte vollkommen unsichtbar. Leuchtend dagegen brennen alle Flammen, wenn darin feste Theilchen sich ausscheiden, welche, in der Flamme schwebend erhalten, darin ins Weissglühen gerathen und so die aufgenommene Wärme als Licht ausstrahlen. So wird die für sich nicht leuchtende Flamme des Knallgasgebläses sofort zu einer höchst intensiven Lichtquelle, wenn darin Kalk- oder Magnesiastifte zur heftigsten Weissgluth gebracht werden. Die Flamme des brennenden Phosphors ist gleichfalls stark leuchtend, weil darin das starre Verbrennungsproduct, das Phosphorpentoxyd, sich ausscheidet, in der Flamme zum Theil schwebend erhalten wird und in Weissglühhitze geräth. Die Flamme des brennenden Schwefels ist da-

gegen wenig leuchtend, weil das gebildete Schwefeldioxyd in Gasform entweicht. Neuere Untersuchungen haben übrigens dargethan, dass auch reine Gase beim Brennen ein intensives Licht ausstrahlen können, wenn sie einem hohen Drucke ausgesetzt, also stark comprimirt werden.

Bei unseren Kerzen- und Lampenflammen, sowie bei der Flamme des Leuchtgases, ist es der glühende Kohlenstoff, der diese Flamme leuchtend macht. Unter den, beim Erhitzen von Oel, Talg u. s. w. auftretenden brennbaren Gasen ist das Aethylengas ein sehr kohlenstoffreiches. Dieses verbrennt nun, wie wir wissen (s. S. 389), keineswegs sofort zu Wasser und Kohlensäure, sondern es zerfällt zunächst in Methan, welches die Flamme erzeugt, und in Kohlenstoff, der sich innerhalb der Flamme ausscheidet, hier weissglühend wird und das Leuchten bedingt. Erst wenn dieser Kohlenstoff an den Rand der Flamme gelangt und dort mit der Luft in unmittelbare Berührung kommt, verbrennt er zu Kohlensäure. Hält man einen kalten Körper, z. B. eine Porcellanplatte, in die Kerzenflamme, so schlägt sich darauf Russ, d. i. fein zertheilter Kohlenstoff, nieder, der in Folge der Temperaturerniedrigung nicht mehr fortglühen und verbrennen konnte, und sich daher auf den abkühlenden Körper absetzt. Rauch und Russ von gewöhnlichen Brennmaterialien entstehen stets nur in Folge unvollständiger Verbrennung; letztere tritt aber dann ein, wenn die entsprechende Luftzufuhr mangelt oder wenn die Temperatur des zu verbrennenden Körpers unter seine Entzündungstemperatur durch äussere Abkühlung herabgesetzt wird.

An unserer Kerzenflamme lassen sich drei Zonen unterscheiden: eine innere *aa'*, welche den Kern bildet, dunkel ist und so gut wie gar nicht leuchtet; sie enthält die gas- und dampfförmigen Zersetzungsproducte der Brennstoffe, welch letztere, durch die Capillarität des Dochtes aufgesaugt, dort zersetzt werden. Dieser dunkle Kern wird von einer stark leuchtenden Hülle, *efg*, umgeben, in welcher die theilweise Verbrennung der vom Kerne aufsteigenden Gase vor sich geht; vom Aethylengase, sowie von den anderen dampfförmigen Kohlenwasserstoffen verbrennt hier vorzugsweise der leichter verbrennliche Wasserstoff, während der Kohlenstoff im glühenden Zustande ausgeschieden wird und das Leuchten dieses Theiles der Flamme bedingt. In dem äussersten und dritten Theile der Flamme, dem sogenannten Saume, *bcd*, wo der Sauerstoff der atmosphärischen Luft von allen Seiten zutritt, findet die vollständige Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs statt. Dieser Theil der Flamme leuchtet deshalb auch wenig, ist aber am heissesten.


Fig. 181.



Wie man eine nicht leuchtende Flamme dadurch leuchtend machen kann, dass man feste Theilchen darin zum Erglühen bringt, so kann man umgekehrt leuchtende Flammen ihrer Leuchtkraft berauben, wenn

an dafür Sorge trägt, dass der innerhalb der Flamme sich ausschei-
ende Kohlenstoff dort schon eine genügende Menge atmosphärischer
uft vorfindet, um sofort zu Kohlensäure zu verbrennen. Dies geschieht
eim Verbrennen des Leuchtgases vermittelst des B u n s e n' schen Bren-
ers. Das Leuchtgas strömt durch eine kleine Oeffnung des in Fig. 182

Fig. 183.

Fig. 182.

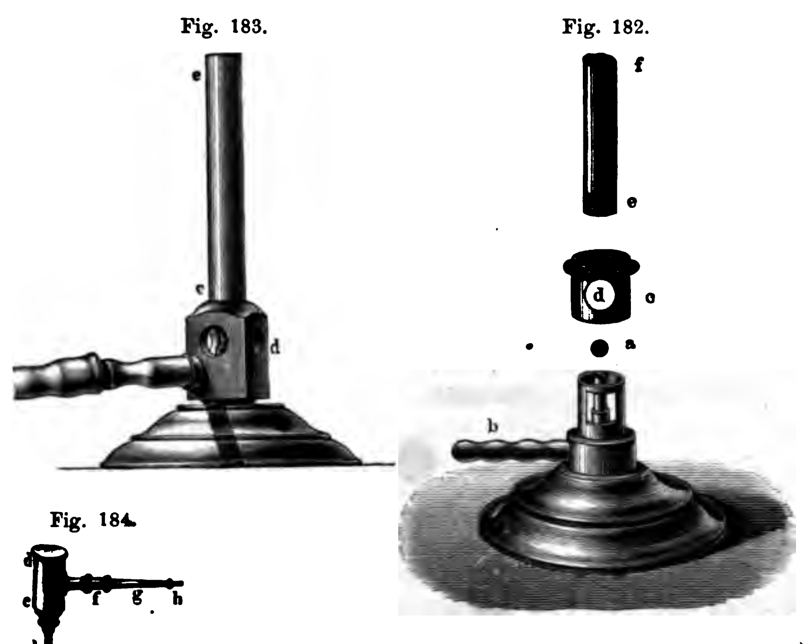


Fig. 184.

ersichtlichen Röhrchens aus und gelangt, mit Luft gemischt, welche durch die Oeffnungen *d* eindringt, in die Röhre *ee*, Fig. 183, an deren oberem Ende das Gasgemisch entzündet wird und mit blauer, nicht leuchtender Flamme verbrennt. Wird die Röhre *ee*, Fig. 183, so tief niedergeschraubt, dass das Eindringen der atmosphärischen Luft aufgehoben wird, oder werden die Oeffnungen durch den drehbaren Ring *c*, Fig. 182, verschlossen, so brennt das angezündete Gas wiederum mit leuchtender Flamme. Da durch diese Einrichtung eine rasche und vollständige Verbrennung erzielt wird, so ist auch die dadurch bewirkte Hitze eine grössere. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass d i e H i t z e e i n e r F l a m m e i m u m-
e k e h r t e n V e r h ä l t n i s s z u i h r e m U m f a n g e u n d z u i h r e r
e u c h t k r a f t s t e h t. Denn je vollständiger eine Verbrennung, desto
rösser ist die dadurch erzeugte Hitze. Durch Beförderung des Luft-
utrittes kann daher der Glanz eines Lichtes nur so weit gesteigert

werden, als dadurch zwar der Verbrennungsprocess begünstigt, jedoch die Ausscheidung von festem Kohlenstoff vor seiner völligen Verbrennung nicht verhindert wird. Es kommt somit hier auf das Maass der Luftzufuhr an. Ist sie sehr bedeutend, so wird kein glühender Kohlenstoff mehr ausgeschieden, die Flamme wird klein, wenig leuchtend, aber sehr heiss. Ist sie dagegen zu gering, so wird der Kohlenstoff zum Theil unverbrannt in die Luft emporgerissen und es stellt sich jene Erscheinung ein, welche man als das **Rauchen** der Flammen bezeichnet.

Löthrohr.

Zur Erzielung eines hohen Hitzegrades im Kleinen dient das **Löthrohr**, ein Instrument, welches in der analytischen Chemie unentbehrlich ist und dessen nähere Beschreibung und Anwendung dieser letzteren Doctrin zukommt. Eine Vorstellung von diesem Instrumente giebt Fig. 184 (a. v. S.). Bei *a*, dem Mundstücke, bläst man mittelst des Mundes Luft in das Instrument, welche bei *h*, der sogenannten Löthrohrspitze, aus einer sehr feinen Oeffnung austritt. Hält man, während Luft eingeblasen wird, diese Spitze in eine Kerzen-, Lampen- oder Weingeistflamme, so erhält man eine aus eben erörterten Gründen sehr wenig leuchtende, aber sehr heisse Flamme, mit der man bedeutende Wirkungen auf kleinem Raume hervorzurufen vermag.

Fig. 185.

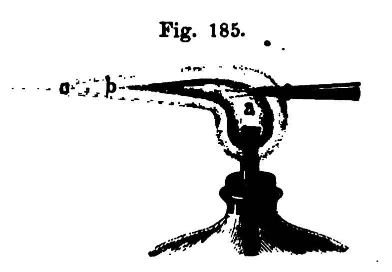


Fig. 185 versinnlicht die Anwendung des Löthrohres; die Buchstaben *aa*, *b* und *c* bezeichnen die Zonen der Flammen, von welchen man, nach den damit zu erzielenden Wirkungen, *ba* als die Reductions-, *cb* als die Oxydationszone bezeichnet hat.

Die soeben entwickelte, von H. **Davy** aufgestellte Theorie der Flammen ist aber, wie bereits oben angedeutet wurde, nicht für alle Fälle zutreffend. **Frankland** hat nämlich gefunden, dass auch reine Gase eine leuchtende Flamme geben, wenn sie einem hinlänglich starken Drucke ausgesetzt werden. Dies und andere Thatsachen haben **Frankland** bestimmt, anzunehmen, dass die Leuchtkraft einer Kerzenflamme hauptsächlich durch die darin befindlichen verdichteten Kohlenwasserstoffe, die schon bei niederer Temperatur leuchtend werden, bewirkt werde. Ferner hat man beobachtet, dass Verminderung der Leuchtkraft nicht nur die Folge der gesteigerten Oxydation ist, sondern auch bewirkt werden kann durch Beimischung indifferenter Gase und Dämpfe, wie Kohlensäure, Stickstoff und selbst des Wasserdampfes. Indess ist eine, diese Thatsachen genügend aufklärende Theorie noch nicht gefunden und bis dahin kann darauf nur im Allgemeinen Rücksicht genommen werden. Jedenfalls besitzt die Theorie **Davy's** den Vorzug grosser Einfachheit und logischer Folgerichtigkeit.

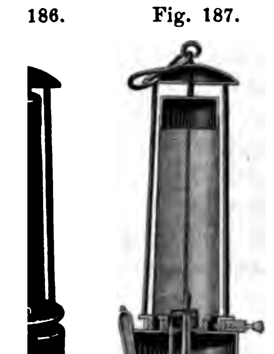
Principe der Sicherheitslampe.

Wird einem brennenden Körper die von ihm producirte Verbrennungswärme so rasch entzogen, dass dadurch seine eigene Temperatur

zu seiner Entzündung nöthige Temperatur sinkt, so erlischt
3. 39). Aus diesem Grunde gehen Flammen nicht
ne Metalldrahtgewebe. Denn während des Durchganges
Maschen des stark wärmeleitenden und wärmeausstrahlenden
h abkühlenden Metalls wird der Flamme so viel Wärme entzogen,
Temperatur unter ihre Anzündungstemperatur herabgeht, in
en erlischt sie und das Gas, welches die Flamme bildete, geht
nt durch das Metallnetz. Hierauf gründet sich die Davy'-
herheitslampe, welche bei richtigem Gebrauche gegen die
n schützt, welche in Kohlengruben stattfinden, wenn man mit
Gasgemengen gefüllte Schachte mit einem brennenden Lichte

avy'sche Sicherheitslampe, Fig. 186 und 187, ist eine ein-
mpe, die von einem Drahtgewebe umschlossen ist, welches auf
tcentimeter 114 bis 118 Maschen enthält. Betritt der Arbeiter
Lampe einen Raum, worin sich schlagende Wetter befinden,
so gelangt natürlich das explosive Gasgemenge ganz ungehindert in das Innere der Lampe und entzündet sich hier an der Flamme. Dabei zeigt sich im Inneren der Lampe eine blaue Flamme oder die Flamme verlängert sich; diese Flamme aber pflanzt sich nicht nach aussen fort, weil sie beim Durchgange durch die Maschen des Metallnetzes so sehr abgekühlt wird, dass sie verlischt. Zeigt sich im Inneren der Grubenlampe die blaue Flamme, so muss sich der Arbeiter alsbald entfernen, da, wenn der Draht durch die Flamme im Inneren heiss und glühend wird, seine

186. Fig. 187.



e Wirkung natürlich verloren geht und sich dann die Entzün-
aussen fortpflanzt.

htgas. Unter Leuchtgas versteht man ein durch trockene
1 von Steinkohlen, Holz, Fichtenharz, Petroleumrückständen
en kohlenstoffreichen, organischen Stoffen erhaltenes Gas-
welches angezündet mit leuchtender Flamme brennt. Es wird
gesonderten Orte bereitet und mittelst Leitung den zu be-
n Oertlichkeiten zugeführt. Das auf die eine oder andere
altene Leuchtgas verdankt seine Leuchtkraft zum Theil der
von etwa 6 bis 10 Proc. ölbildenden Gases, zum Theil aber
dem Leuchtgase dampfförmig beigemengten und bei niederer
r flüssigen ölartigen Kohlenwasserstoffen. Die Bestandtheile des
hlen erzeugten Leuchtgases sind: Sumpfgas, Aethylengas, andere

Leuchtgas.

flüchtige Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Kohlensäure, Schwefeldioxyd, Wasserdampf und geringe Mengen anderer Stoffe. Viele dieser Bestandtheile beeinträchtigen die Leuchtkraft oder bilden beim Verbrennen Producte, welche der Gesundheit schädlich sind. Letzteres gilt besonders von den Schwefelverbindungen der Kohlensäure und vom Ammoniak. Ein rationeller Betrieb ist daher auf möglichst vollständige Beseitigung dieser Bestandtheile gerichtet. Dieselbe wird durch Anwendung des sogenannten Laming'schen Mittels, eines Gemenges von gelöschtem Kalk, Sägemehl und Eisenvitriol, bewirkt. Das Kohlenoxyd aus dem Leuchtgase zu entfernen, ist bis jetzt noch nicht gelungen. Nach Orfila und Pettenkofer rühren die giftigen Wirkungen, welche das Leuchtgas beim Einathmen äussert, von der Anwesenheit dieses Gases darin her. Die Bestrebungen des Gastechnikers sollten also auch darauf gerichtet sein, ein Mittel ausfindig zu machen, durch welches das Kohlenoxyd aus dem Leuchtgase entfernt wird.

Das aus Holz bereitete Leuchtgas enthält weder Ammoniak noch Schwefelkohlenstoff, noch Schwefelwasserstoff, noch endlich Schwefeldioxyd, aber dagegen bis zu 30 Proc. Kohlenoxydgas, während das aus den Steinkohlen hergestellte nur 6 bis 10 Proc. enthält.

Da jede Flamme ein brennendes Gas ist, so ist jede Beleuchtung am Ende Gasbeleuchtung. Das der eigentlichen Gasbeleuchtung Eigenthümliche liegt daher nur darin, dass bei der Kerzen- und Lampenbeleuchtung in dem brennenden Theile des Dochtes das Leuchtgas erzeugt, in den nächsten Momenten aber auch schon verbrannt wird, während bei der Gasbeleuchtung die Erzeugung und die Verbrennung des Gases nach Ort und Zeit geschieden ist. Der Vortheil der Gasbeleuchtung liegt in der Erzeugung eines helleren, schöneren Lichtes ohne Docht, in der Bequemlichkeit der Handhabung desselben und in der Verwendung von wohlfeilen, sehr verbreiteten Materialien, die direct zu diesem Zwecke nicht angewendet werden können. Dass bei der Zersetzung der Steinkohlen durch Hitze ein brennbares Gas auftritt, fand Clayton 1664, die ersten Versuche, diese Thatsache praktisch zu verwerthen, wurden 1786 von Lord Dundonald gemacht. Der eigentliche Erfinder der Gasbeleuchtung ist aber Murdoch (1792 bis 1796). 1798 wurde die Boulton-Watt'sche Spinnerei in London mit Gas beleuchtet, 1812 wurde das Gas in London bereits zur Strassenbeleuchtung angewendet. In Paris wurde 1815 begonnen, die Gasbeleuchtung einzuführen, in Deutschland machte den Anfang Hannover 1825, dem Berlin im nächsten Jahre, Dresden und Frankfurt 1828 folgten u. s. w. Um die Holzgasbeleuchtung hat sich besonders Pettenkofer in München (1849) grosse Verdienste erworben. Man hat sich mannigfach bemüht, die Flamme des Leuchtgases durch sogenannte Carburation, d. i. durch Schwängerung mit schweren Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Ligroin, Petroleumäther etc., und durch geregelte Zufuhr von Sauerstoffgas in

ihrer Leuchtkraft zu steigern. Von praktischer Anwendbarkeit sind jedoch diese Bestrebungen bis jetzt nicht gewesen.

Chemische Technik und Experimente.

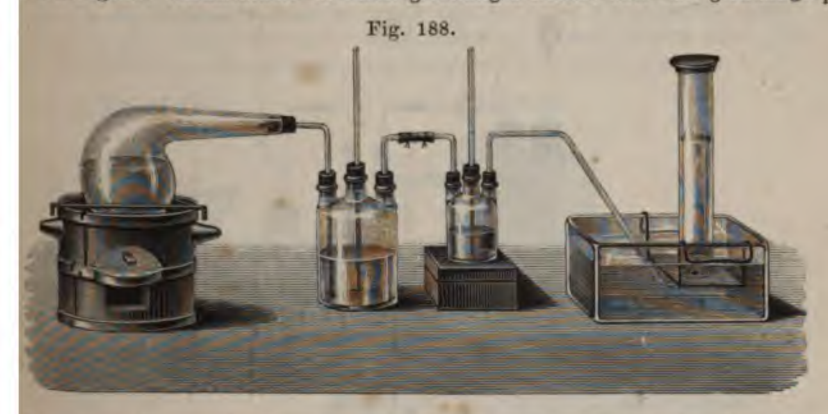
Darstellung von Grubengas.

Zur Darstellung des reinen Grubengases wird eine innige Mischung von trockenem essigsaurem Natron und Natronkalk, wie er im Handel zu haben ist, oder auch wohl eine Mischung von starker Essigsäure und Natronkalk, nach A. W. Hofmann's Vorschlag sehr zweckmässig in einer kupfernen oder eisernen Flasche, so wie dieselbe zur Sauerstoffgasbereitung verwendet wird (s. S. 47), zum schwachen Glühen erhitzt und das sich entwickelnde Gas in bekannter Weise aufgefangen. In Ermangelung einer solchen Flasche kann auch ein Flintenlauf benutzt werden.

Darstellung von Aethylen.

Die zweckmässigste Methode der Darstellung des Aethylengases ist folgende, durch Fig. 188 versinnlichte. In einen geräumigen Kolben oder eine geräumige

Fig. 188.



Retorte bringt man ein Gemenge von 1 Gewthl. Alkohol und 5 bis 6 Gewthln. concentrirter Schwefelsäure und so viel feinen, vorher gereinigten Quarzsand, dass das Ganze einen dicken Brei bildet. An die Retorte oder den Kolben, worin sich das Gemisch befindet, fügt man zwei Waschflaschen an, von denen die eine Wasser und die andere Kalilauge enthält und befestigt an die letztere die Gasleitungsröhre, welche in die pneumatische Wanne, die mit warmem Wasser gefüllt ist, führt. Die Retorte wird hierauf im Sandbade erhitzt und das sich entwickelnde Gas durch die Waschflaschen geleitet, wo es von übergerissener Schwefelsäure, Schwefeldioxyd und Kohlensäure befreit wird. Wegen seiner nicht unbedeutenden Löslichkeit in kaltem Wasser wird es über warmem aufgefangen. Von 50 g 80 procentigem Alkohol erhält man auf diese Weise über 22 Liter Gas.

Versuche mit Aethylen.

Zur Erläuterung der wichtigeren Eigenschaften und Beziehungen des Aethylengases können folgende Versuche dienen.

Eine mit Metallfassung und Hahn versehene tubulirte Glasglocke fülle man in der pneumatischen Wanne mit Aethylengas. Wenn die Glocke mit Gas gefüllt ist, so schiebe man sie, ohne sie aus dem Wasser herauszunehmen, von der Brücke weg und drücke sie, indem man gleichzeitig den Hahn öffnet und das ausströmende Gas durch einen Gehülfen anzünden lässt, in das Wasser der

pneumatischen Wanne herab. Das Gas brennt dann aus der Tubulatur der Glocke mit einer mehr als schuhhohen, leuchtenden Flamme heraus.

Um die Abscheidung des Kohlenstoffs aus dem Aethylengase durch Chlor zu zeigen, füllt man einen auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehenden Cylinder zu $^2/_3$ mit Chlorgas und lässt nun dazu rasch, indem man es aus einem damit gefüllten Gasometer zuführt, Aethylengas treten, so dass der Cylinder völlig gefüllt wird. Nimmt man hierauf den Cylinder, mit einer Glasplatte bedeckt, von der Brücke, stellt ihn wagerecht und nähert der Oeffnung desselben einen brennenden Körper, so entsteht, indem der Wasserstoff des Aethylengases sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoff vereinigt, eine schwache Verpuffung, und der ausgeschiedene Kohlenstoff steigt als eine dichte Rauchwolke in die Höhe.

Experimente zur Erläuterung der Theorie der Flamme.

Zur Erläuterung der das Leuchten der Flamme bedingenden Momente können folgende Versuche angestellt werden:

Man entwickele Wasserstoffgas und lasse dieses aus einer feinen Spitze ausströmen. Angezündet brennt es mit kaum sichtbarer, schwach gelblicher Flamme. In einem zweiten Apparate entwickele man ebenfalls Wasserstoffgas,

Fig. 189.



lasse dieses aber durch eine Flasche streichen, auf deren Boden sich ein flüchtiger, flüssiger Kohlenwasserstoff: Steinöl, Benzol oder dergleichen befindet. An diese Flasche füge man, wie es Fig. 189 versinnlicht, als Ausströmungsröhre eine bajonetförmig gebogene und in eine feine Oeffnung endigende Glasröhre an. Zündet man nun das Gas, nachdem alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, an, so brennt es, da es den flüchtigen Kohlenwasserstoff mit sich führt, mit heller, leuchtender, weisser Flamme, und hält man eine kalte Porcellanplatte in die Flamme, so schlägt sich darauf der Kohlenstoff als Russ nieder. Für das Gelingen dieses Versuches ist es wesentlich, dass die Röhre, welche den Wasserstoffentwickelungsapparat mit der das Steinöl oder Benzol enthaltenden Flasche verbindet, nicht in die Flüssigkeit eintauche, da es sonst einen unterbrochenen Gasstrom giebt und sich dann das ausströmende Gas nicht zu einer permanenten Flamme entzünden lässt. Statt das Benzol als solches in die Flasche zu bringen, kann man übrigens auch mit Benzol getränkte Baumwolle in die Flasche geben.

Um zu zeigen, dass es immer ein fein vertheilter glühender Körper ist, der eine Flamme leuchtend macht, dass es aber keineswegs gerade Kohlenstoff sein muss, ändert man den soeben beschriebenen Versuch derart ab, dass man in die Flasche des Apparates Fig. 189 statt Benzol etwas Chromylchlorid, eine

sehr flüchtige Flüssigkeit. giebt. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas [illegible] in diesem Falle den Dampf des Chromylchlorids mit [illegible] zündet man das entweichende Gas an, so brennt es mit einer leuchtenden grünlich weissen Flamme, indem darin fein vertheiltes glühendes Chromoxyd suspendirt ist. Dass dem wirklich so ist, zeigt man einfach dadurch, dass man [illegible] Versuche, eine Porcellanplatte in die Flamme hält. Es schlägt sich [illegible] schön grünes Chromoxyd nieder, welches sich auch beständig an der Ausströmungsöffnung der Glasröhre absetzt. Da dieselbe dadurch leicht verstopft werden kann, so ist es gut, sie nicht zu eng zu machen.

Um die Thatsache zu demonstriren, dass die Flamme des Leuchtgases durch Zufuhr von Sauerstoff in ihrer Leuchtkraft bedeutend gesteigert werden kann, wenn diese Zufuhr innerhalb gewisser Grenzen gehalten wird, [illegible], ein sogenanntes Gaslöthrohr mit einem Sauerstoffgas [illegible] an seinem Mundende, an der seitwärts angebrachten Röhre aber mit der Gasleitung in Verbindung zu setzen. Oeffnet man den Gashahn und zündet das aus der Löthrohrspitze ausströmende Gas an, so erhält man die Leuchtgasflamme. Lässt man aber durch Oeffnung des Hahnes des Sauerstoffgasometers [illegible] Sauerstoffgas in die Flamme strömen, so erhält man bei umsichtig geregelter Sauerstoffzufuhr eine höchst brillante weisse Flamme. Dieser Versuch lässt sich [illegible] vermittelst des Maugham'schen Ansatzrohres bewerkstelligen [illegible] S. 7[illegible].

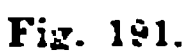




Fig. 190.



Fig. 191.

Zur Erläuterung der Theorie der Davy'schen Sicherheitslampe dienen folgende Versuche:

Man hält in die leuchtend gemachte Flamme der Bunsen'schen Gaslampe, auch wohl einer Oel- oder Petroleumlampe oder einer Kerze, ein Stück eines Metalldrahtgewebes. Die Flamme geht durch letzteres nicht durch, sondern wird unterbrochen und oberhalb desselben erhebt sich nun eine Rauchsäule. Fig. 192 versinnlicht das Experiment.

Hält man über den Brenner einer Gaslampe, ein paar Linien von demselben entfernt, ein Stück eines Metalldrahtgewebes und entzündet das durchströmende Gas oberhalb desselben, so brennt es hier, die Flamme setzt sich aber nicht durch das Drahtnetz hindurch zur Ausströmungsöffnung fort, sondern brennt nur oberhalb desselben, Fig. 190.

Die wirklich schützende Wirkung der Sicherheitslampe lässt sich sehr bequem auf folgende Art zeigen: Man stellt eine grosse Glasglocke mit der Oeffnung nach oben und giesst in dieselbe etwas Aether. Der Aetherdampf bildet mit der Luft ein explosives Gemenge; senkt man nun einen an einem Drahte befestigten Wachsstock in die Glocke, so entzündet sich das Gasgemenge. Senkt

man aber die angezündete Davy'sche Sicherheitslampe in die Glocke, so verbrennt das explosive Gemisch nur innerhalb der Flamme, was man an dem Flackern und der Verlängerung der Flamme der Lampe und dem allmählichen Glühendwerden des Drahtgewebes erkennt.

Ueber die Structur der Flamme geben nachstehende Versuche sehr eclatante Aufschlüsse: Auf das Drahtnetz einer Gaslampe von der in Fig. 191 abgebildeten Form, wie dieselbe früher in chemischen Laboratorien vielfach üblich war, legt man eine Papierscheibe, in deren Mitte sich etwas Schiesspulver befindet, öffnet den Hahn und entzündet nach einigen Secunden das Gas in einiger Entfernung oberhalb des Drahtnetzes. Das Gas brennt nun oberhalb desselben, allein das Schiesspulver in der Mitte der Flamme entzündet sich nicht. Dreht man aber nun den Hahn allmählich ab, so entzündet sich das Pulver und auch das Papier verbrennt.

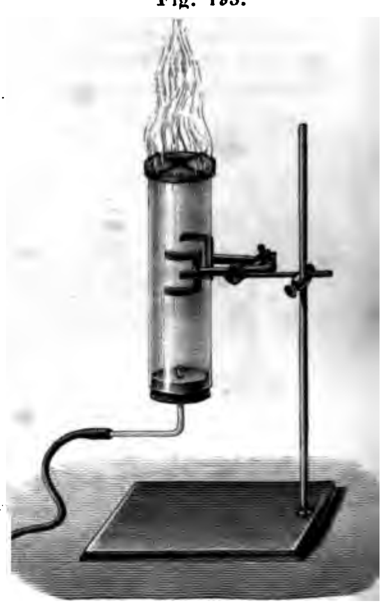
Noch eleganter verfährt man in nachstehender Weise: In den Glasschornstein einer Argandbrenner-Gaslampe wird unten ein Kork eingesetzt,

Fig. 192.





Fig. 193.



durch dessen Mitte eine Glasröhre tritt, welche mit der Gasleitung in Verbindung steht, Fig. 193. Das obere Ende des Schornsteins wird mit einer Kappe aus feinem Drahtnetz bedeckt; in die Mitte derselben bringt man etwas Schiesspulver und vier bis fünf Phosphorzündhölzchen, deren Köpfchen dem Pulver zugekehrt sind, deren Hölzchen aber über den Rand des Gasschornsteines hinausragen. Lässt man nun das Gas vorher so lange ausströmen, bis alle Luft aus dem Cylinder ausgetrieben ist, so kann dasselbe von oben herab entzündet werden, ohne dass sich die Entzündung dem Pulver und den Streichzündhölzchen mittheilt, während die Stiele der letzteren bis an den Rand der Flamme abbrennen. Abdrehen des Hahnes bewirkt schliesslich auch hier die Entzündung. Befestigt man auf der Messingkappe einen gewöhnlichen weissen Carton, und zwar in der Art, dass seine Ebene rechtwinkelig zu der der Messingkappe steht, so erhält

man, wenn das durch die Oeffnungen strömende Gas entzündet wird, in dem unversehrt bleibenden Theile des Cartons einen verticalen Durchschnitt der Flamme (A. W. Hofmann).

Die Bildung von Leuchtgas bei der trockenen Destillation der Steinkohlen versinnlicht nachstehender Versuch: Ein schmiedeeiserner Cylinder *A*, Fig. 194, hinten nach Art der Gasretorten mit einem Schraubenverschlusse versehen und von hier aus mit Steinkohlenklein gefüllt, wird in einem Verbrennungs- oder sonst passenden Ofen zum Glühen erhitzt; das vordere Ende desselben mündet in eine eiserne Röhre *a*, die mit der den Condensator versinnlichenden Flasche *b*

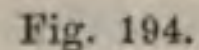


Fig. 194.



verbunden ist. In demselben setzt sich während des Ganges der Operation reichlich Theer ab. Das entwickelte Gas gelangt von hier in den Kalkreiniger *B*, eine Glasdose, in welcher sich auf in Abständen angebrachten Hürden Stücke gebrannten Kalkes befinden; von dem Kalkreiniger aus tritt das Gas in ein das Gasometer repräsentirendes Glasgefäss *C* und entweicht durch die Glasröhre *c*, deren oberes Ende einen Gasbrenner trägt. Hier angezündet brennt es mit leuchtender Flamme, namentlich dann, wenn man in die Flasche *C* etwas Benzol giebt. Giesst man durch die Sicherheitsröhre *d* Kalkwasser ein, so tritt natürlich das Gas unter stärkerem Drucke aus und brennt daher mit stärkerer Flamme.

Kohlenstoff und Stickstoff

vereinigen sich in mehreren Verhältnissen. Der Charakter dieser Verbindungen aber lässt es zweckmässig erscheinen, sie erst in der organischen Chemie zu beschreiben.

Kohlenstoff und Schwefel.

Kohlensulfid. Schwefelkohlenstoff.

CS_2.

Moleculargewicht = 76. Volumgewicht des Dampfes (Wasserstoff = 1): 38, Volumgewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1) berechnet 2,6334, gefunden 2,6325. Volumgewicht des liquiden (Wasser = 1) bei 0° 1,293, bei 15° C. 1,271. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 15,79, Schwefel 84,21.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Der Schwefelkohlenstoff stellt eine farblose, sehr dünne und bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, welche einen unangenehmen lauchartigen Geruch besitzt und sehr flüchtig ist. Schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch und unter starker Verdunstungskälte sich verflüchtigend, siedet sie schon bei + 48°. Beschleunigt man die Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs durch Eintreiben eines raschen, feuchten Luftstromes, so erstarrt derselbe zu einer weissen, schneeigen Masse; einem krystallinischen, schon bei — 3° wieder zerfallenden Hydrate, wobei die Temperatur bis auf — 17° bis — 18° sinkt. Er ist schwerer wie Wasser, sinkt darin unter und ist in demselben unlöslich. Er ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme und sehr starker Wärmeentwickelung zu Kohlensäure und Schwefeldioxyd. Mit Stickoxydgas gemengt und angezündet, brennt der Schwefelkohlenstoffdampf fast ohne alle Explosion ab und erzeugt dabei eine sehr schöne, weisse Flamme, welche reich an chemisch wirksamen Strahlen ist und deshalb zum Photographiren benutzt werden kann; mit Sauerstoffgas dagegen gemengt entsteht ein sehr explosives Gasgemisch, welches, mit einem brennenden Körper berührt, mit grosser Heftigkeit verpufft.

Wird der Dampf eingeathmet, so bewirkt er in geringer Menge, wie Aether und Chloroform, Betäubung, in grösserer wirkt er giftig; werden Fleischstücke darin aufbewahrt, so erhalten sie sich lange Zeit unverändert. Der Schwefelkohlenstoff wirkt also antiseptisch. Mit Alkohol und Aether mischt sich derselbe, für Schwefel und Phosphor ist er das beste Lösungsmittel (s. S. 167, 275). Lässt man diese Lösungen langsam verdunsten, so scheidet sich der Schwefel oder Phosphor in regelmässigen Krystallen ab. Auch Jod wird von Schwefelkohlenstoff in bedeutender Menge aufgenommen, und derselbe ist (s. S. 151) insofern ein sehr empfindliches Reagens auf Jod, als er durch die geringste Spur aufgenommenen Jods sich hellrosenroth färbt. Bei grösserem Jodgehalt ist die Lösung violettroth bis dunkelroth. Ferner ist er ein Auflösungsmittel für mehrere organische Stoffe, wie Campher, Harze, fette und ätherische Oele. Werden Metalle in Schwefelkohlenstoffdampf geglüht,

so verwandeln sie sich in Schwefelmetalle. Wird reiner farbloser Schwefelkohlenstoff dem Lichte ausgesetzt, so färbt er sich gelb und die Flüssigkeit enthält dann freien Schwefel, gleichzeitig bildet sich ein Kohlenstoffmonosulfid, das bei lange dauernder Einwirkung als ein rothbrauner Körper sich absetzt.

Der Schwefelkohlenstoff kann als Kohlensäureanhydrid betrachtet werden, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Analog dem Verhalten der Kohlensäure zu Metalloxyden ist das des Schwefelkohlenstoffs zu löslichen Metallsulfiden, er bildet damit Sulfosalze, so mit Einfach-Schwefelkalium das Kohlensulfidschwefelkalium: $\left.\begin{matrix}KS\\KS\end{matrix}\right\}\overset{IV}{C}S$. Wird die concentrirte Lösung eines solchen Sulfosalzes mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich eine rothbraune, ölige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit aus, welche als Hydrosulfocarbonsäure, $\left.\begin{matrix}HS\\HS\end{matrix}\right\}\overset{IV}{C}S$, betrachtet wird und nach ihrer Zusammensetzung dem hypothetischen Kohlensäurehydrat entspricht. Dieselbe ist sehr wenig beständig und zerfällt schon bei gelindem Erwärmen in Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff.

Vorkommen und Darstellung.

Vorkommen und Darstellung. Schwefelkohlenstoff hat man in der Natur noch nicht fertig gebildet angetroffen; geringe Mengen davon sind im Steinkohlengase vorhanden. Man erhält ihn, indem man in einem Porcellanrohre Kohlen zum Glühen erhitzt und dann Schwefeldampf darüber leitet.

Verwendung.

Verwendung. Der Schwefelkohlenstoff wird gegenwärtig in ansehnlichen Quantitäten erzeugt und verbraucht. Er wird zum Extrahiren fetter und ätherischer Oele aus Samen und anderen Pflanzentheilen, ferner zum Ausziehen des Fettes aus den Knochen, aus der Wolle und zum Vulcanisiren des Kautschuks etc. verwendet. Auch als Conservirungs- und Desinfectionsmittel ist er empfohlen worden.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Aus der, jener der Kohlensäure völlig analogen Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs schliessen wir, dass in 1 Vol. desselben enthalten sind:

½ Vol.	Kohlenstoffdampf	6 Gewthle.
1 „	Schwefeldampf	32 „
1 Vol.	Kohlensulfid	38 Gewthle.

Demnach ist das berechnete Volumgewicht des Schwefelkohlenstoffdampfes = 38, oder auf atmosphärische Luft = 1 bezogen: 2,633; gefunden wurde dasselbe = 2,632. Die Bildung des Schwefelkohlenstoffdampfes kann demnach im Sinne der Moleculartheorie durch die Formel

$$\underbrace{n\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{1 Vol. des hypoth.}\\\text{Kohlenstoffdampfes}\\= n\text{ Mol. }C_2}} + \underbrace{2n\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{2 Vol. Sauerstoff}\\= 2n\text{ Mol. }S_2}} = \underbrace{2n\,CS_2}_{\substack{\text{2 Vol. Schwefelkohlenstoff}\\= 2n\text{ Mol. }CS_2}}$$

interpretirt werden.

Kohlenoxysulfid.

COS.

Moleculargewicht = 60. Volumgewicht des Dampfes (Wasserstoff = 1) berechnet 30. Volumgewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 2,079, gefunden 2,104. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 20,00, Sauerstoff 26,67, Schwefel 53,33.

Eigenschaften.

Das Kohlenoxysulfid ist ein farbloses, eigenthümlich unangenehm riechendes Gas von schwach saurer Reaction; es brennt mit blauer Flamme und explodirt, mit $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff gemischt und angezündet, mit Knall und bläulichweisser Flamme. Anhaltende Glühhitze zerlegt das Gas in Kohlenoxyd und Schwefeldampf; Wasser absorbirt ungefähr sein eigenes Volumen davon. Die wässerige Lösung besitzt den eigenthümlichen Geruch des Gases und einen süssen, nachher prickelnden Geschmack, sie zersetzt sich bald in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff durch Aufnahme der Elemente von je 1 Mol. Wasser. Alkalien absorbiren es sofort unter Verschwinden des Geruches, indem sich die entsprechenden Carbonate und Metallsulfide bilden, z. B.:

$$COS + 4KOH = K_2CO_3 + K_2S + 2H_2O.$$

Verdünnte Säuren entwickeln aus der alkalischen Lösung Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Kohlenoxysulfid scheint ein constanter Bestandtheil aller schwefelwasserstoffhaltigen Mineralquellen zu sein.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Kohlenoxysulfid bildet sich, wenn man Kohlenoxyd mit überschüssigem Schwefeldampf durch ein schwach glühendes Porcellanrohr leitet; wenn man auf siedenden Schwefel Kohlensäure einwirken lässt, beim Erwärmen eines Gemenges von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelkohlenstoff, endlich bei der Einwirkung nicht zu verdünnter Schwefelsäure auf Rhodankalium, eine erst in der organischen Chemie zu beschreibende Verbindung. Letztere Bildungsweise wird auch zu seiner Darstellung mit Vortheil benutzt.

Kohlenstoff und Chlor.

Kohlenstoff und Chlor vereinigen sich direct weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, doch können auf indirectem Wege mehrere Verbindungen dieser beiden Elemente dargestellt werden. Diese Verbindungen sind folgende:

Kohlenchlorür: C_2Cl_4. Es ist eine farblose Flüssigkeit von 1,62 Volumgewicht, welche in Wasser untersinkt und darin sich nicht löst; sie siedet bei 122°. Man erhält dieselbe, wenn man den Dampf des Kohlensesquichlorids (s. unten) durch eine mit Porcellanscherben gefüllte und zum Glühen erhitzte Porcellanröhre leitet.

Kohlensesquichlorid: C_2Cl_6. Es bildet farblose Krystalle von campherartigem Geruch, die bei + 160° schmelzen und bei + 180° sieden; ähnlich dem Campher verdampft es aber schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch. In Wasser ist es unlöslich, löslich in Alkohol. Es bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf die flüssige Verbindung des ölbildenden Gases mit Chlor, dem Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$:

$$C_2H_4Cl_2 + 4Cl_2 = 4HCl + C_2Cl_6.$$

Kohlenchlorid: CCl_4; eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,56 Volumgewicht, von aromatischem Geruch und bei + 77° siedend. Sie ist wie die vorigen in Wasser nicht, leicht aber in Alkohol und Aether löslich. Sie bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff in der Glühhitze unter gleichzeitiger Bildung von Chlorschwefel. Ferner beim Zusammenbringen von überschüssigem Chlor mit Sumpfgas unter der Einwirkung des Sonnenlichtes:

$$CH_4 + 4Cl_2 = CCl_4 + 4HCl,$$

durch Destillation von Chloroform in einem Strome von Chlorgas bei Sonnenlicht, und endlich bei der Einwirkung von Antimonchlorid auf Schwefelkohlenstoff:

$$CS_2 + 2SbCl_5 = CCl_4 + 2SbCl_3 + 2S.$$

Die weiteren Beziehungen dieser Verbindungen finden ihre Erörterung in der organischen Chemie.

Auch ein Tetrabromkohlenstoff, CBr_4, ist dargestellt; ein Jodkohlenstoff jedoch bis jetzt nicht bekannt.

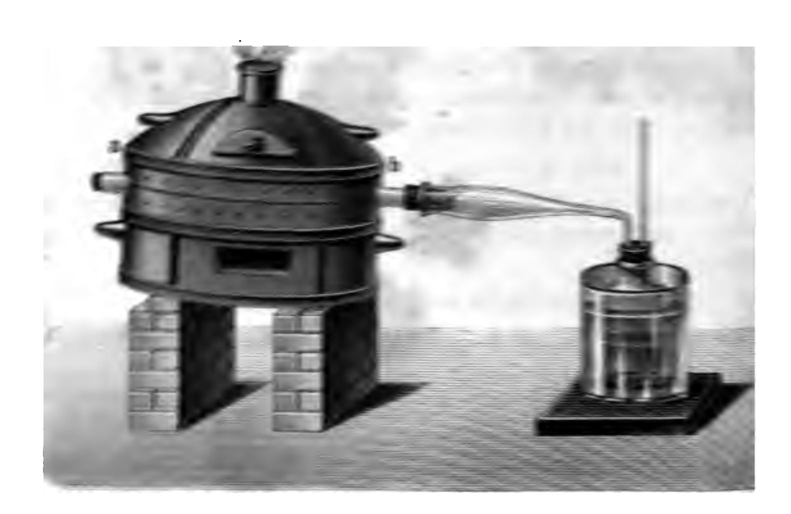
Chemische Technik und Experimente.

Zur Darstellung des Schwefelkohlenstoffs behufs eines Collegienversuches eignet sich am besten der Apparat Fig. 195 (a. f. S.).

Darstellung von Schwefelkohlenstoff.

Das durch den Ofen gesteckte Porcellanrohr *ab* wird mit kleinen Kohlenstücken gefüllt, das eine Ende bei *a* mittelst eines Stopfens verschlossen und so weit aus dem Ofen herausragen gelassen, dass der Stopfen nicht anbrennen kann, das andere Ende *b* mit einem gebogenen Vorstoss versehen, dessen Spitze ein wenig in die als Vorlage dienende und zum Theil mit Wasser gefüllte Flasche taucht, die während des Processes in eiskaltem Wasser steht. Man erhitzt nun die etwas geneigt im Ofen liegende Porcellanröhre zum Glühen, trägt dann bei *a* ein Stück Schwefel ein und verschliesst dann die Oeffnung gleich wieder mit dem Stopfen. Der Schwefel schmilzt, fliesst in dem geneigten Rohre gegen *b* zu, verwandelt sich in Dampf und vereinigt sich nun mit der glühenden Kohle zu Schwefelkohlenstoff, welcher sich in der Vorlage, im Wasser derselben untersinkend, zu ölartigen Tropfen verdichtet. Lässt die

[illegible]



[illegible]

[illegible] etwas Wasser [illegible] [illegible] Verbindung [illegible] nun einen stark [illegible] Nach kurzer Zeit schlägt sich [illegible] das Hydrat als schneeige [illegible] nieder, die, wenn [illegible] weit genug gewählt ist, dasselbe ver[illegible] kann. Bald [illegible] sich auch an der Oberfläche blumenkohlartige, Massen, dabei sinkt die Temperatur auf — 17° bis — 18°.

Darstellung des Kohlenoxysulfids.

Zur Darstellung des Kohlenoxysulfids dient am besten nachstehend[illegible] fahren: In einen Gasentwickelungsapparat, in dem sich gepulvertes Sc[illegible]

cyankalium befindet, giesst man durch die Trichterröhre von einem aus 5 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser bereiteten und wieder erkalteten Gemisch so viel, dass die Masse noch flüssig bleibt. Die Gasentwickelung beginnt sofort und kann durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen des Kolbens regulirt werden. Letzterer steht in luftdichter Verbindung mit drei U-Röhren, von welchen die erste Baumwolle, die vorher mit feuchtem Quecksilberoxyd eingerieben wurde, enthält; in der zweiten befinden sich Stücke nicht vulcanisirten Kautschuks; die dritte ist mit Chlorcalciumstücken gefüllt. Die erste Röhre dient zur Entfernung der gleichzeitig gebildeten Blausäure, die zweite zur Absorption des Schwefelkohlenstoffs, die dritte, um das nun reine Gas zu trocknen. Es wird dann über Quecksilber aufgefangen.

Silicium.

Symbol Si. Atomgewicht Si = 28. Moleculargewicht $Si_2 = 56$. Volumgewicht des starren (Wassers = 1): 2,49. Vierwerthig.

Eigenschaften.

Das Silicium kann in zwei allotropischen Modificationen erhalten werden, als krystallisirtes und als amorphes Silicium.

1. Das krystallisirte Silicium bildet grössere oder kleinere, vollkommen undurchsichtige, metallglänzende, grauschwarze, dem natürlichen und dem Hochofengraphit sehr ähnliche Metallblätter, oder lange sechsseitige, eisengraue, im reflectirten Lichte röthliche und wie Eisenglanz irisirende Prismen, die aber nur Aggregate von Tetraëdern und Octaëdern sind; fein zerrieben geben sie ein dunkelbraunes Pulver. Das krystallisirte Silicium ist härter als Glas, besitzt das Volumgewicht 2,49 und ist ein vollkommener Leiter der Elektricität. Bis zur Weissglühhitze in einem Strome von Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es weder, noch ändert es sein Gewicht und seinen Glanz. In stärkster Weissgluth schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mit kohlensaurem Kali zum Glühen erhitzt, zersetzt es unter Feuererscheinung die Kohlensäure, scheidet daraus Kohle ab und verwandelt sich in Siliciumdioxyd. Es wird von keiner Säure, ausser einem Gemische von Salpetersäure und Flusssäure, angegriffen; von Kali- oder Natronlauge aber wird es beim Erwärmen vollständig unter Wasserstoffgasentwickelung aufgelöst. Im geschmolzenen Aluminium oder Zink ist es löslich, beim Erkalten scheidet es sich daraus in Krystallen ab. In trockenem Chlorgas gelinde geglüht, verbrennt es vollständig zu liquidem Chlorsilicium. In feuchtem Chlorgase geglüht, geht es in Siliciumdioxyd über.

Amorphes Silicium.

2. Das amorphe Silicium stellt ein dunkelbraunes, stark abfärbendes Pulver dar; es ist ein Nichtleiter der Elektricität, entzündet sich beim Erhitzen in atmosphärischer Luft oder im Sauerstoffgase leicht und verbrennt zu Kieselsäure, welche schmilzt und dabei meist unverbranntes Silicium einhüllt; in Flusssäure ist es löslich. Wird es längere Zeit bei Luftabschluss geglüht, so erhält es Eigenschaften, in welchen es dem krystallisirten gleicht: es wird dichter, unlöslich in Flusssäure und

verbrennt auch beim Glühen im Sauerstoffgase nicht mehr. Durch die Hitze des galvanischen Stromes schmilzt es zu einer Kugel, welche Glas ritzt.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Silicium gehört zu den verbreitetsten Stoffen unserer Erdrinde, doch findet es sich nicht frei, sondern stets an Sauerstoff gebunden in allen drei Naturreichen. Auf das Vorkommen seiner Verbindungen werden wir später ausführlich zurückkommen.

Darstellung.

Darstellung. Das krystallisirte Silicium erhält man durch Schmelzen eines Gemenges von Aluminium mit dem 20- bis 40fachen Gewichte wohl getrockneten Fluorkieselnatriums, oder durch Schmelzen von Aluminium und Wasserglas und Kryolith in einem hessischen Tiegel (der Kryolith ist ein aus Fluoraluminium und Fluornatrium bestehendes Mineral). Ferner erhält man es, indem man die Dämpfe von Chlorsilicium über glühend geschmolzenes Aluminium leitet. Man versteht, dass bei all diesen Reactionen das Aluminium es ist, welches das mit dem Silicium verbundene Element sich aneignet, wodurch jenes in Freiheit gesetzt wird, z. B.:

$$3\,SiCl_4 + 4\,Al = 4\,AlCl_3 + 3\,Si.$$

Zugleich aber wirkt das Aluminium physikalisch: es löst das reducirte Silicium auf, und beim Erkalten scheidet sich dieses krystallisirt aus, ein Vorgang, der der Auflösung des Kohlenstoffs in schmelzendem Eisen und der Wiederausscheidung aus dem erstarrenden in Form von Graphit analog ist. Endlich erhält man krystallisirtes Silicium durch Schmelzen eines innigen Gemenges von Fluorkieselkalium, Natrium und Zink. Hier ist Natrium das Reductions-, Zink das Auflösungsmittel. Der erhaltene Zinkregulus ist von dem krystallisirten Silicium durchsetzt; man muss deshalb das Zink vermittelst Salzsäure entfernen.

Das amorphe Silicium erhält man durch Einwirkung von Natrium oder Kalium auf Fluorkieselkalium:

$$Ka_2\,SiFl_6 + 4\,K = 6\,KFl + Si.$$

Geschichtliches.

Geschichtliches. In Verbindung mit Kohlenstoff und Eisen, durch Glühen von Kieselerde, Eisen und Kohle, erhielt das Silicium zuerst Berzelius 1810, 1823 lehrte er das amorphe Silicium aus dem Fluorsiliciumkalium darzustellen. Die Entdeckung des krystallisirten Siliciums verdanken wir den Arbeiten Wöhler's und H. Sainte-Claire Deville's 1856.

Silicium und Sauerstoff.

Es ist nur ein Oxyd des Siliciums bekannt, nämlich:

	Silicium		Sauerstoff
SiO_2 = Siliciumdioxyd, Kieselerde	28	:	32

Siliciumdioxyd. Kieselsäure. Kieselerde.

SiO_2.

Moleculargewicht = 60. Proc. Zusammensetzung: Silicium 46,66, Sauerstoff 53,34. Volumgewicht des Bergkrystalls 2,6 (Wasser = 1).

Die Kieselsäure gehört zu denjenigen Säuren, welche, so weit ihr Charakter als Säure in Frage kommt, uns nur im wasserfreien Zustande genau bekannt ist. Es existiren zwar auch Verbindungen derselben mit Wasser; allein der Wassergehalt derselben schwankt innerhalb so weiter Grenzen und wird bei so verschiedenen Temperaturen abgegeben, dass, so lange die Bedingungen nicht festgestellt sind, unter welchen wir chemische Verbindungen als existirend anzusehen haben, es als sehr willkürlich erscheinen würde, wenn wir sie, analog den übrigen Säuren, als wohl constituirte Säurehydrate auffassen wollten. — Wir betrachten zunächst die wasserfreie Kieselsäure; dieselbe ist im krystallisirten und im amorphen Zustande bekannt.

Vorkommen.

1. Krystallisirte Kieselsäure. Die reinste krystallisirte Kieselsäure ist das unter dem Namen Bergkrystall bekannte Mineral. Derselbe stellt gewöhnlich farblose, vollkommen durchsichtige, grosse, wohl ausgebildete, dem hexagonalen Systeme angehörige Krystalle dar, deren Hauptform eine Combination des sechsseitigen Prismas mit der sechsseitigen Pyramide ist. Eine durch Mangan violett gefärbte, gleichfalls in grossen, wohl ausgebildeten Krystallen auftretende Kieselsäure führt den Namen Amethyst; der Rauchtopas ist eine dritte natürlich vorkommende, grau bis schwarz gefärbte Form derselben. Die krystallinischen Massen der Kieselsäure können unter der Bezeichnung Quarz zusammengefasst werden; auch hier sind verschieden gefärbte Formen, wie der Milchquarz und Rosenquarz, bekannt.

Eigenschaften.

Unter Sand versteht man die kleinen, losen Krystallkörner, welche durch Zertrümmerung genannter Formen oder des Sandsteins entstehen. Die krystallisirte Kieselsäure besitzt eine bedeutende Härte, ist in den höchsten Temperaturen unserer Schmelzöfen unschmelzbar, kann aber im Knallgasgebläse zu einem farblosen Glase geschmolzen werden. Sie ist überhaupt eine im hohen Grade unveränderliche Substanz, welche von keinem Lösungsmittel, mit Ausnahme der Flusssäure, angegriffen wird. Kali- und Natronlauge wirken selbst bei Siedhitze kaum darauf

ein; dagegen wird sie im Schmelzflusse von Kali- und Natronhydrat, sowie von kohlensauren Alkalien gelöst; das Product sind in Wasser lösliche kieselsaure Alkalien.

Amorphe Kieselsäure.

2. Amorphe Kieselsäure. In reiner Form ist dieselbe ein künstliches Product, welches durch Glühen der verschiedenen wasserhaltigen Kieselsäuren erhalten wird. Sie stellt ein weisses, sehr leichtes, sich rauh anfühlendes und zwischen den Zähnen knirschendes Pulver dar, dessen Härte durch Glühen erhöht wird. In chemischer Beziehung unterscheidet sich die amorphe Kieselsäure von der krystallisirten durch ihre Auflöslichkeit in den Lösungen der kaustischen Alkalien; doch nimmt diese um so eher ab, je höher die Temperatur war, welcher sie beim Glühen ausgesetzt wurde. Vor dem Knallgasgebläse schmilzt die amorphe Kieselsäure gleichfalls zu einem farblosen Glase.

Der in der Natur vorkommende Opal ist ebenfalls amorphe Kieselsäure, jedoch mit 3 bis 12 Proc. Wasser verbunden. Erhitzt man ein Stückchen Opal in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen, so wird der grösste Theil dieses Wassers ausgetrieben; es ist deshalb nicht anzunehmen, dass es, analog dem Wasser der anderen Säurehydrate, chemisch gebunden sei. Der Opal tritt in verschiedenartig gefärbten Varietäten auf; einige davon, welche als edle Opale bezeichnet werden, sind sehr geschätzte Edelsteine.

Sehr verbreitet und in mannigfaltigen Farben vorkommend sind Gemenge von krystallisirter und amorpher Kieselsäure; sie werden in der Mineralogie gewöhnlich als Chalcedon und Feuerstein unterschieden; ersterer zählt zu den Halbedelsteinen und führt je nach seiner Färbung verschiedene Namen: so wird der rothe als Carneol, der apfelgrüne als Chrysopras, der lauchgrüne als Heliotrop, der mit abwechselnd braunen und weissen Lagen als Onyx bezeichnet. Gemenge von Chalcedon, Quarz in seinen verschiedenen Formen, ferner von Jaspis heisst man Achate; dieselben kommen in den verschiedenartigsten Farbenzeichnungen vor und führen nach Aussehen derselben Namen wie: Moos-, Band-, Wolken-, Festungsachat etc. Wegen ihrer Härte sind Achat und Chalcedon ein beliebtes Material zur Herstellung von Reibschalen, ausserdem werden sie zu Schmuckgegenständen verarbeitet. — Behandelt man diese natürlich vorkommenden Gemenge von amorpher und krystallisirter Kieselsäure mit Kalilauge, so werden besonders die Stellen angegriffen, welche amorphe Kieselsäure eingelagert enthalten.

Kieselsäurehydrat. Versetzt man die concentrirte, wässerige Auflösung eines kieselsauren Alkalis (Wasserglas) mit einer geringen Menge Salzsäure oder einer anderen Säure, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer Gallerte, die sich jedoch in überschüssig zugesetzter Säure wieder auflöst. Diese Gallerte ist als Kieselsäurehydrat anzusehen, deren Wassergehalt jedoch keine constante Zusammensetzung aufweist. Das Kieselsäurehydrat ist in Wasser, Säuren und Alkalien in reichlicher Menge auflöslich; beim Trocknen und gelinden Erhitzen giebt es Wasser

und geht schliesslich beim Glühen in wasserfreie amorphe Kieselure über, welch letztere sich nicht mehr in Wasser löst. Auch durch rsetzung von Siliciumfluorid mit Wasser erhält man Kieselsäurehydrat.

Aus der Löslichkeit des Kieselsäurehydrats in Wasser erklärt sich s Vorkommen der Kieselsäure in Quell- und Mineralwässern. Besonrs reich daran sind die Wasser der heissen Quellen Islands. Die Aususöffnungen des Reikum und des Geysir sind deshalb mit dicken hichten von Kieselsäure, „Kieselsinter", bedeckt.

Man kann das Kieselsäurehydrat in reiner wässeriger Lösung als sliche Kieselsäure gewinnen. Setzt man zu einem Ueberschusse n verdünnter Salzsäure eine Lösung von kieselsaurem Natron, so entcht kein Niederschlag und das Kieselsäurehydrat bleibt gelöst. Diese ösung enthält aber ausserdem noch Salzsäure und Chlornatrium. Bringt an dieselbe in ein Gefäss, dessen Boden aus einer Scheidewand von getabilischem Pergament (Pergamentpapier) besteht (Dialysator) d senkt dieses Gefäss so weit in ein grösseres, mit destillirtem Wasser füllteś, dass die Flüssigkeit in beiden Gefässen in gleichem Niveau eht, Fig. 196, so gehen, wenn das äussere Wasser öfters gewechselt ird, allmählich alle Salzsäure und alles Chlornatrium durch die Scheideand und finden sich nun im äusseren Wasser, die Kieselsäure bleibt er im Dialysator in Lösung zurück. Dieser Vorgang beruht darauf, ss die Salzsäure und das Chlornatrium ein bedeutendes Diffusionsverögen besitzen, welches dem Kieselsäurehydrat so gut wie fehlt. Auf nliche Weise lassen sich zahlreiche andere Trennungen hervorrufen; bei zeigt sich als allgemeine Regel, dass gewisse, namentlich aber ystallisirbare Stoffe ein grosses, amorphe gallertartige dagegen ein geringes Diffusionsvermögen besitzen. Man hat erstere Krystalloid-, letztere Colloidsubstanzen, den Process der Trennung aber Dialyse genannt. Dieses von Graham ermittelte merkwürdige Verhalten der verschiedenen Stoffe ist praktischer Verwerthung vielfach fähig; so können wir z. B. durch Dialyse Arsenik oder Alkaloide (Strychnin) von beigemengten organischen Colloidsubstanzen trennen, und so bei forensisch-chemischen Expertisen Nutzen ziehen u. a. m.

Dialyse.

Fig. 196.



Die wässerige Lösung des ieselsäurehydrats röthet Lackmus deutlich, ist geschmacklos, klar und rblos und gelatinirt nach einiger Zeit von selbst; rascher erfolgt dies

durch Erhitzen der Lösung an der Luft, durch Einwirkung von Kohlensäure oder durch Zusatz sehr geringer Mengen kohlensaurer Salze. Einmal ausgeschieden, erhält dieses Kieselsäurehydrat seine Löslichkeit in Wasser nicht mehr. Dampft man die Lösung im Wasserbade ab, so bleibt eine glasige, unlösliche Masse zurück, welche weniger Hydratwasser zu enthalten scheint.

Weiteres Vorkommen der Kieselsäure. Auch im Pflanzenreiche sind Kieselerde und Silicate sehr verbreitet, indem die Asche wohl aller Pflanzen geringe Mengen davon enthalten. In erheblicher Menge finden sie sich in der Asche der Halme der grösseren Gräser, in den Halmen der Cerealien, im Schachtelhalme, Bambusrohre, in der glänzenden Rinde des sogenannten spanischen Rohres und in gewissen Equisetaceen, so *Equisetum hiemale* und *arvense*. Wegen des grossen Kieselerdegehaltes der Asche dieser Pflanzen (über die Hälfte des Gewichts der Asche von *Equisetum* besteht aus Kieselerde und die Asche von *Calamus Rotang* [spanisches Rohr] besitzt geradezu die Zusammensetzung eines Kalk-Magnesiasilicats) werden dieselben häufig zum Schleifen und Poliren benutzt. Im Thierreiche treten zwar Kieselerde und Silicate mehr zurück, doch finden sie sich auch hier in erheblicher Menge als Bestandtheil des Panzers gewisser Infusorien; das Residuum der Verwesung dieser Thiere ist Kieselguhr oder Infusorienerde, wie sie z. B. bei Berlin und bei Oberohe in der Lüneburger Haide vorkommt. Die Lüneburger Infusorienerde enthält 87 Proc. Kieselerde. In den höheren Thierclassen findet sich die Kieselerde vorzüglich in den Vogelfedern, in welchen sie bei den körnerfressenden Vögeln oft an 40 Proc. der Asche der Federn ausmacht, ausserdem auch in den Haaren der Thiere und des Menschen. Auch in den übrigen Geweben und im Blute der Thiere ist Kieselerde nachgewiesen, jedoch nur in äusserst geringen Spuren.

Zur Theorie der Kieselsäuren.

Die Thatsachen, welche wir bei der Schwefel-, Salpeter-, Phosphorsäure, bei einigen Oxysäuren des Chlors etc. kennen gelernt haben, berechtigten uns, sehr einfache Beziehungen zwischen diesen Säuren und ihren Salzen anzunehmen. Diese Beziehungen lassen sich kurz folgendermaassen zusammenfassen: Jedem neutralen Salze dieser Säuren entspricht eine analog constituirte Wasserstoffverbindung; denn jedes neutrale Salz enthält an Stelle der Wasserstoffatome der freien Säure Metallatome, deren Anzahl oder deren summirte Werthe gleich sind der Zahl jener Wasserstoffatome. In der Säure selbst nahmen wir ein sauerstoffhaltiges elektronegatives Radical an, mit welchem das oder die Wasserstoffatome durch je ein Atom Sauerstoff copulirt sind. Aber schon bei der schwefligen, salpetrigen, chlorigen Säure, bei der Kohlensäure etc. machten wir die Erfahrung, dass diese Vorstellung nicht ohne Einschränkung anwendbar sei. Denn von genannten Säuren ist das entsprechende Hydrat nicht bekannt. Wenn wir nun doch die Salze auf dasselbe bezogen, so mussten wir zugeben, dass unsere Ableitung einen nur hypothetischen Werth

besitze. Nun steht ausser Zweifel, dass auch die völlig exact verfahrende Forschung der Hypothesen nicht ganz entrathen kann. Dies liegt in der Natur unseres Intellects, der das Wesen der Dinge nicht auf einmal, sondern nur nach und nach zu durchschauen vermag. Die Hypothesen sind zwar mehr oder minder willkürlich geschaffene Gesichtspunkte, von welchen aus wir die uns bekannten Dinge überblicken; aber sie befähigen uns, die Aufeinanderfolge der Erscheinungen begrifflich zu ordnen, d. h. zu verstehen und darin liegt ihre Berechtigung. Trotzdem kann die Aufstellung von Hypothesen keine unbeschränkte sein — denn damit würde die Wissenschaft ihres objectiven Charakters verlustig gehen und zur blossen Willkür werden — sie ist an folgende drei Bedingungen gebunden: 1. Eine einzuführende Hypothese muss mit den allgemein gültigen Gesetzen übereinstimmen. 2. Aus ihren einzelnen Bestimmungen müssen die zu erklärenden Thatsachen mit logischer Folgerichtigkeit abgeleitet werden können. 3. Die neue Hypothese muss einen grösseren Kreis von Thatsachen erklären, wie die etwa früher zu gleichem Zwecke aufgestellte, oder, wenn dieses nicht der Fall ist, ihre Erklärungen müssen einfacher erscheinen.

Von diesen Grundsätzen ausgehend, soll nun die Theorie der Kieselsäure, so wie dieselbe in der Mehrzahl der jetzt üblichen modernen Lehrbücher dargelegt wird, erörtert werden. Wenn unsere Darlegung nicht, wie dort, einen lehrhaft dogmatischen, sondern vielmehr einen kritisch negirenden Charakter an sich trägt, so ist dies durch die Natur unseres Gegenstandes bedingt.

Die Kieselsäure bildet mit den verschiedenartigsten Metalloxyden eine grosse Anzahl natürlich vorkommender kieselsaurer Salze oder Silicate, welche nach ihrer Zusammensetzung ganz verschiedenen Typen zugezählt werden müssen. Um die Constitution dieser Silicate im Sinne der Theorie der übrigen Sauerstoffsalze zu deuten, sah man sich gezwungen, eine grosse Anzahl von Kieselsäurehydraten zu supponiren; für die Berechtigung dieser verschiedenartigen Suppositionen spricht nur jene Theorie, sonst nichts. Zu Grunde legte man das vorhin beschriebene Kieselsäurehydrat, dem man die Formel, $(HO)_4 Si$, und die Bezeichnung Orthokieselsäure beilegte. Die Gründe, welche gegen die Annahme einer Orthokieselsäure sprechen, sind folgende. Die Orthokieselsäure müsste conform der Entstehung der übrigen Säurehydrate aus ihrem Anhydride + Wasser durch chemische Bindung der Elemente von je 2 Mol. Wasser durch je 1 Mol. Kieselsäureanhydrid, entsprechend der Gleichung:

$$Si O_2 + 2 H_2 O = (H O)_4 Si$$

entstanden gedacht werden.

Nun ist aber Thatsache, dass, sobald man die Anhydride derjenigen Säuren, auf welche die Theorie anwendbar ist, mit Wasser zusammenbringt, eine sehr heftige Reaction entsteht, welche sich durch eine sehr beträchtliche Wärmeentwickelung kund thut. Wirft man z. B. eine geringe Menge Phosphorpentoxyd oder Schwefeltrioxyd auf Wasser, so entsteht ein Zischen an der Berührungsstelle, wie wenn man glühendes Eisen eingetaucht hätte und das Anhydrid verschwindet sofort, indem es sich hydratisirt und dann auflöst. Beim Zusammenbringen von Kieselsäureanhydrid und Wasser ist aber von diesen Erscheinungen absolut gar nichts zu bemerken: beide Verbindungen verhalten sich völlig indifferent, weder hydratisirt die Kieselsäure mit dem Wasser, noch löst sich das gebildete Hydrat darin auf. Dieses Verhalten versteht man auch leicht, wenn man auf die elektrochemischen Vorstellungen des Berzelius zurückgeht. Auf der von ihm aufgestellten elektrochemischen Spannungsreihe (siehe Seite 338) befindet sich der Wasserstoff auf der letzten, das Silicium auf der vorletzten Stufe der Reihe, welche von den vorwiegend elektronegativen Ele-

menten gebildet wird. Nun ist die chemische Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff, das Wasser, völlig indifferent; es ergiebt sich also schon aus der blossen Ueberlegung, dass die Verbindung des Siliciums mit dem Sauerstoff, die Kieselsäure, gleichfalls chemisch indifferent sein müsse. Dies ist auch thatsächlich der Fall. Dass nun eine völlig und eine nahezu indifferente Verbindung nicht in chemische Reaction treten können, stimmt ebenfalls mit den Grundsätzen des Elektrochemismus überein; denn dieser identificirt die Grösse des chemischen Gegensatzes mit dem Abstande, den die Elemente und ihre Verbindungen in der Spannungsreihe einnehmen; dass ferner die Kieselsäure mit starken Salzbasen wohl charakterisirte Salze bilden könne, ist aus ebendenselben Grundsätzen begreiflich, denn diese involviren die Voraussetzung, dass an sich chemisch indifferente Stoffe different werden, wenn sie mit Körpern von ausgesprochener Polarität zusammenkommen (s. Satz 4, S. 336).

Sollten aber alle diese Erwägungen nicht als stichhaltig angesehen werden — und dies könnte damit motivirt werden, dass die elektrochemische Theorie bei der gegenwärtigen Zeitströmung lange nicht das Ansehen geniesse, welches sie mit Recht verdiente —, so muss schliesslich noch hervorgehoben werden, dass mit der Annahme einer vierbasischen Orthokieselsäure ein Fall aufgestellt wurde, für den es kein Analogon in der Reihe der Oxysäuren giebt. Legen wir nämlich bei Deutung der Constitution dieser Säuren die Valenzlehre zu Grunde, so muss in jeder Oxysäure ein sauerstoffhaltiges Radical angenommen werden, und erst mit diesem ist der Wasserstoff unter Vermittelung von extraradicalem Sauerstoff verbunden, z. B.

$$\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}\overset{VI}{S}O_2 \text{ und } HO\overset{V}{N}O_2\text{; structurchemisch: } \begin{matrix}H{-}O{-}\\H{-}O{-}\end{matrix}\overset{VI}{S}\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix} \text{ und } H{-}O{-}\overset{V}{N}\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$$

In der Orthokieselsäure aber wäre der Wasserstoff durch den Sauerstoff mit dem sauerstofffreien einfachen Radical Silicium verbunden:

$$(HO)_4Si\text{; in structurchemischer Schreibweise: } \begin{matrix}H{-}O\searrow\\H{-}O{-}\\H{-}O{-}\\H{-}O\nearrow\end{matrix}\overset{IV}{Si}$$

Dies ist aber, wie gesagt, ein Fall, der die Orthokieselsäure selbst ausserhalb der Reihe der Oxysäuren stellen würde. Daraus geht schliesslich hervor, dass die Supposition einer Orthokieselsäure durchaus abzuweisen ist, weil sie allen chemischen Thatsachen und Theorien widerspricht.

Auf diese demnach völlig grundlose Annahme stützt sich die Lehre von den übrigen Kieselsäuren. Zunächst nimmt man die Existenz von zwei weiteren Kieselsäuren an, die als Para- und Metakieselsäure bezeichnet werden. Erstere soll entstehen, indem 2 Mol. Orthokieselsäure unter Austritt von 1 Mol. Wasser sich zusammenlegen:

$$2\,(HO)_4\,Si - H_2O = H_6\,Si_2\,O_7,$$

letztere, indem 1 Mol. Orthokieselsäure 1 Mol. Wasser entzogen wird:

$$(HO)_4\,Si - H_2O = H_2\,Si\,O_3.$$

Die Analyse der im Mineralreiche so ausserordentlich verbreiteten Silicate ergiebt aber, dass diese sich nur zum geringeren Theile den drei genannten Kieselsäuren unterordnen lassen. Man war daher zur Aufstellung noch weiterer, in den Silicaten enthaltener Kieselsäuren genöthigt. In der Verlegenheit gerieth man auf den Einfall, das Molecül der Orthokieselsäure mit einer beliebigen Zahl zu multipliciren und aus dem erhaltenen Product eine beliebige Anzahl von Hydroxylatomen, die in Form von Wasser austreten sollten, abzuziehen: der hinterbleibende Rest war dann das Moleculargewicht der gesuchten

Kieselsäure. Einige Beispiele werden genügen, das Willkürliche dieses Verfahrens klar zu legen, z. B.:

$$2(HO)_4Si - 2H_2O = H_4Si_2O_6,$$
$$2(HO)_4Si - 3H_2O = H_2Si_2O_5,$$
$$3(HO)_4Si - 2H_2O = H_8Si_3O_{10},$$
$$3(HO)_4Si - 4H_2O = H_4Si_3O_8,$$

u. s. f.

Derartige Säuren, deren allgemeine Formel demnach

$$m(HO)_4Si - nH_2O$$

ist, nannte man Polykieselsäuren. Da die „Theorie" es erlaubt, für m und n jede beliebige ganze Zahl einzusetzen, so ergiebt sich hieraus selbstverständlich eine unendlich grosse Zahl von Kieselsäuren und es ist wohl unmöglich, dass irgend ein Silicat existire, das auf diese Weise nicht untergebracht werden könne, oder, mit der sacerdotalen Miene jener Wissenschaftlichkeit gesprochen, dessen Structur nicht klar gelegt werden könne.

Nämlich um das Mechanische und Willkürliche des Verfahrens sich und dem Candidaten der Structurchemie zu verbergen, hat man schliesslich jeder dieser geträumten Kieselsäuren noch eine elegant aussehende, sehr viel Raum einnehmende — unter Umständen ganze und halbe Seiten! — Structurformel beigelegt. Das Recept zur Anfertigung dieser Structurformeln ist ebenso einfach als das zur Entdeckung der Kieselsäure. Die Grundidee ist folgende: Das Silicium ist in allen Polykieselsäuren vier-, der Sauerstoff zwei- und der Wasserstoff einwerthig. Die Ausführung, d. h. die Ermittelung der Structur, besteht nun darin, dass die verschiedenen, im Molecül angenommenen Silicium-, Sauerstoff- und Wasserstoffatome durch Striche, welche die Werthigkeit andeuten, so unter einander verbunden werden, dass kein Werth unverbunden bleibt. Nebenbei ist darauf zu sehen, dass die Structurformel, welche dann, wie man naiver Weise glaubt, die „topographische Lagerung" der Atome im Molecül darthun soll, hübsch aussieht. Es wird die Mittheilung zweier solcher Structurformeln genügen, um die Methode dieser Forschung auf dem Papiere des Näheren zu charakterisiren, und auch, um Jeden in den Stand zu setzen, solche Formeln nach Laune und Musse selbst anzufertigen.

Wir wählen die zweite und vierte der oben angeführten Säuren: $H_2Si_2O_5$ und $H_4S_3O_8$. Erstere besitzt die Structur:

```
                                        H—O\  IV  /O—H
         IV                                 >Si<
H—O—Si=O                                 O<  IV  >O
     IV >O ,        letztere:               >Si<
H—O—Si=O                                 O<  IV  >O
                                            >Si<
                                        H—O/      \O—H
```

Man sieht, dass die Kunst allein darin besteht, die Valenzen so zu vertheilen, dass keine unbefriedigt bleibt. — Erinnern wir uns nun, dass beide Formeln durch blosse Rechnung aus der Orthokieselsäure abgeleitet wurden, so tritt ein neues Ergebniss dieser Forschungsmethode zu Tage. Früher hegte man den unzweifelhaft richtigen Grundsatz, dass die Annahme einer Verschiedenheit in der Constitution sonst ähnlicher Verbindungen durch chemische Thatsachen müsse begründet werden; die Structurchemie aber verwirft diesen Grundsatz, denn aus ihrem Verfahren geht hervor, dass die Constitution der Verbindungen schon eine total andere werde, wenn die Formeln mit einer

beliebigen Zahl multiplicirt und von dem entstandenen Product eine beliebige Summe von Elementen abgezogen wird: die Orthokieselsäure mit der Structur

$$\begin{matrix} H-O \\ H-O \\ H-O \\ H-O \end{matrix}\Big> \overset{IV}{Si}$$

besitzt ein sauerstofffreies elektronegatives Radical, die beiden obigen abgeleiteten Säuren aber ein sauerstoffhaltiges. Daraus ginge hervor, dass rechnerische Operationen chemische Veränderungen nach sich zögen! Damit ist endlich die Zahl der Willkürlichkeiten, welche man sich bei Aufstellung dieser „Theorie" gestattete, erschöpft. Es verdient bemerkt zu werden, dass sie von Wurtz stammt, der die Chemie für eine französische Wissenschaft erklärt hatte!

Wir werden die Silicate in der alten, schlichten Berzelius'schen Weise auffassen, nämlich als bestehend aus Basis und Kieselsäureanhydrid; so drücken wir z. B. die Constitution des Feldspaths durch: $K_2O, 3\,SiO_2 + Al_2O_3, 3\,SiO_2$ aus. Man kann diese Auffassung für veraltet erklären, man kann einwenden, dass die Silicate dadurch eine gesonderte Betrachtung erfordern, aber sie hat zwei Vorzüge von viel grösserer Tragweite: 1. sie enthält keine logischen Unmöglichkeiten; 2. wird sie durch die Thatsache gestützt, dass alle künstlich darstellbaren Silicate durch Zusammenschmelzen von Kieselsäureanhydrid, SiO_2, mit den betreffenden Basen hergestellt werden können. Und Thatsachen wiegen am Ende doch schwerer, als Glaubensartikel oder auf dem Papiere ausgeklügelte Theorien.

Siliciumhydroxyde.

Leukon, $H_2Si_2O_3$. Diese Verbindung bildet sich bei der Zersetzung des Siliciumhydrochlorids (Siliciumchloroform, s. dieses) durch Wasser von 0°. Es ist ein weisses, leichtes, lockeres Pulver, welches, auf 300° erhitzt, zu Kieselerde verbrennt. Von ätzenden Alkalien und von Ammoniak wird es unter Entwickelung von Wasserstoff zu kieselsaurem Kali oder Ammonium gelöst. Es ist, vermöge seiner Neigung, sich zu Kieselsäure zu oxydiren, ein sehr kräftiges Reductionsmittel.

Nach seiner Zusammensetzung entspricht das Leukon dem hypothetischen Ameisensäureanhydrid: $\left.\begin{matrix} HCO \\ HCO \end{matrix}\right\} O$; man hat es deshalb als Siliciumformylsäureanhydrid bezeichnet und seine Constitution durch eine analoge Formel, $\left.\begin{matrix} HSiO \\ HSiO \end{matrix}\right\} O$, gedeutet.

Disiliciumhydroxyd, $H_2Si_2O_4$. Diese noch wenig studirte Verbindung bildet sich beim Eintragen von Sechsfach-Chlorsilicium in Wasser von 0°. Es bildet eine weisse Masse, die beim Erhitzen in Wasserstoff und Kieselsäure zerfällt; von Alkalien wird es unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung eines Silicats gelöst.

Das Disiliciumhydroxyd entspricht nach seiner Zusammensetzung der Oxalsäure: $\begin{matrix} HOCO \\ HOCO \end{matrix}$; man hat es deshalb als Siliciumoxalsäure bezeichnet und seine Constitution durch die Formel $\begin{matrix} HOSiO \\ HOSiO \end{matrix}$ gedeutet. Es

esitzt jedoch nicht die Natur einer Säure und sein sonstiges Verhalten it gleichfalls sehr abweichend von dem der Oxalsäure.

Silicium und Wasserstoff.

Siliciumwasserstoffgas.

$H_4 Si$.

Moleculargewicht = 32. Proc. Zusammensetzung: Silicium 87,5, Wasserstoff 12,5.

Eigenschaften.

Es ist ein farbloses Gas, welches so, wie es gewöhnlich erhalten wird, sich an der Luft von selbst entzündet und mit weisser Flamme, mit Knall und unter Auftreten eines weissen Rauches von Kieselsäure verbrennt. Vollkommen rein aber ist es, ähnlich dem reinen Phosphorwasserstoffgase, nicht selbstentzündlich, entzündet sich jedoch schon bei geringer Temperaturerhöhung; mit Sauerstoffgas gemengt, explodirt es unter Feuererscheinung. Lässt man Siliciumwasserstoffgas aus der Mündung einer Glasröhre heraus brennen und hält in die Flamme eine Schale von weissem Porcellan, so bilden sich auf letzterer braune Flocken von amorphem Silicium. Die durch Verbrennen des Siliciumwasserstoffgases gebildete Kieselsäure erzeugt schöne ringförmige Nebel. Durch eine Röhre geleitet, die an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, setzt es einen spiegelnden Anflug von amorphem Silicium ab; es gleicht also in dieser Hinsicht dem Arsen- und Antimonwasserstoffe. In Wasser ist es unlöslich und von verdünnter Schwefel- und Salzsäure wird es nicht verändert. Durch Aetzkali wird es unter Vermehrung seines Volumens zersetzt; im Chlorgase entzündet es sich.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Der Siliciumwasserstoff bildet sich, ähnlich dem Arsenwasserstoff, beim Auflösen einer Legirung von Silicium und Magnesium in verdünnter Salzsäure:

$$Si Mg_2 + 4 HCl = H_4 Si + 2 Mg Cl_2.$$

Das Siliciummagnesium wird dargestellt, indem man ein Gemisch von 8 Thln. Chlormagnesium, 7 Thln. Kieselfluornatrium, 2 Thln. Chlornatrium und 4 Thln. Natrium zusammenschmilzt. Das Product ist obige Legirung mit etwas freiem Magnesium, und giebt bei Behandlung mit Salzsäure einen mit freiem Wasserstoff vermengten Siliciumwasserstoff, der sich an der Luft sofort entzündet. Sehr rein erhält man ihn durch Behandlung des Siliciumtrioxyäthylhydrürs, $\left.\begin{matrix}(C_2 H_5)_3 O_3 \\ H\end{matrix}\right\} \overset{IV}{Si}$, mit Natrium.

Silicium und Chlor.

Von Verbindungen des Siliciums mit Chlor sind nachstehende hervorzuheben:

$SiCl_4$ = Siliciumchlorid,
Si_2Cl_6 = Siliciumhexachlorid,
$SiHCl_3$ = Siliciumhydrochlorid,
Si_2OCl_6 = Siliciumoxychlorid.

Siliciumchlorid.

$SiCl_4$.

Moleculargewicht = 170. Volumgewicht des Dampfes (Wasserstoff = 1) 85, Volumgewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1) berechnet 5,8905, gefunden 5,939. Volumgewicht des liquiden: 1,52 (Wasser = 1). Proc. Zusammensetzung: Silicium 16,47, Chlor 83,53.

Eigenschaften. Das Siliciumchlorid stellt ein sehr dünnflüssiges, farbloses Liquidum dar, welches an der Luft saure, weisse Dämpfe ausstösst und bei 59° siedet. In Berührung mit Wasser zersetzt es sich in Chlorwasserstoff und gallertartige Kieselerde. — Leitet man seinen Dampf, mit atmosphärischer Luft gemengt, durch ein weissglühendes Porcellanrohr, so verwandelt es sich theilweise in Siliciumoxychlorid (s. dieses). Bei der Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff bildet sich neben anderen Producten Siliciumchlorohydrosulfid: $SiCl_3SH$.

Man erhält das Siliciumchlorid durch Erhitzen von Silicium in einem Strome von Chlorgas, oder indem man über ein glühendes Gemenge von Kieselsäure und Kohle Chlorgas leitet:

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO.$$

Volumetrische Zusammensetzung. Volumetrische Zusammensetzung. Das Volumgewicht des Siliciumgewichtes ist 85, das Moleculargewicht somit 170. In ersterem sind enthalten: 14 Gewthle. Silicium und 71 Gewthle. Chlor, in letzterem 28 Gewthle. Silicium und 142 Gewthle. Chlor (35,5 . 4). Nehmen wir an, 28 Gewthle. Silicium entsprechen dem Gewichte von 1 Vol. des hypothetischen Siliciumdampfes, so erhalten wir folgendes Verhältniss:

1 Vol. Siliciumdampf	28 Gewthle.
4 „ Chlorgas	142 „
2 Vol. Siliciumchlorid	170 Gewthle.

Demnach müssen 2 Vol. Siliciumchlorid durch chemische Vereinigung von 1 Vol. des hypothetischen Siliciumdampfes mit 4 Vol. Chlorgas entstanden gedacht werden, welche Vorstellung durch die Gleichung

$$\underbrace{Si_2}_{\substack{\text{1 Vol. Siliciumdampf} \\ = n\text{ Mol. }Si_2}} + \underbrace{4\,Cl_2}_{\substack{\text{1 Vol. Chlor} \\ = 4\,n\text{ Mol. }Cl_2}} = \underbrace{2\,Si\,Cl_4}_{\substack{\text{2 Vol. Siliciumchlorid} \\ = 2\,n\text{ Mol. }Si\,Cl_4}}$$

ısgedrückt wird.

Silicium-hexachlorid.

Siliciumhexachlorid: $Si_2\,Cl_6$. Diese Verbindung bildet sich, wenn liciumchlorid wiederholt bei sehr hoher Temperatur über geschmolze- ›s Silicium geleitet wird; leichter erhält man es beim gelinden Er- ärmen von Siliciumhexajodid mit Quecksilberchlorid. Es ist eine farb- se, leicht bewegliche, bei — 14° zu Krystallblättern erstarrende, und ›i 146° siedende Flüssigkeit. Bei 440° spaltet es sich theilweise, bei)0° fast vollständig in Siliciumchlorid und Silicium, mit Wasser von 0° rsetzt es sich in Disiliciumhydroxyd (s. S. 416) und Salzsäure.

Silicium-hydrochlorid.

Siliciumhydrochlorid (Siliciumchloroform): $H\,Si\,Cl_3$. Wenn man ystallisirtes Silicium in einem Strome von Chlorwasserstoffgas nicht ınz bis zum Glühen erhitzt, so bildet sich neben Siliciumchlorid diese ›rbindung des Siliciums, welche ihrer Zusammensetzung nach als Sili- ımchlorid zu betrachten ist, in welchem ein Atom Cl durch H ersetzt . Sie stellt ein farbloses, sehr leicht bewegliches Liquidum von hefti- ım Geruch dar, welches an der Luft stark raucht und alles mit einem ›issen Hauche belegt. Ihr Siedepunkt liegt annähernd bei + 36°. Ihr ımpf, mit Luft gemengt, ist explosiv, sehr leicht entzündlich und ver- ennt mit grünlicher Flamme zu Kieselerde und Salzsäure. Durch ein ühendes Rohr geleitet, wird es in amorphes Silicium, Siliciumchlorid ıd Chlorwasserstoff umgesetzt. Durch Wasser von 0° wird es unter ırker Erhitzung in Chlorwasserstoff und Siliciumformylsäureanhydrid ›eukon s. S. 416) verwandelt. Chlor führt es in Siliciumchlorid und ılzsäure über.

Der Name Siliciumchloroform für diese Verbindung rührt davon ır, dass sie als Chloroform, $C\,H\,Cl_3$, betrachtet werden kann, in welchem ›r Kohlenstoff durch Silicium ersetzt ist.

Siliciumoxychlorid: $Si_2\,O\,Cl_6$, entsteht neben anderen wenig ge- ınnten Oxychloriden, wenn der Dampf von Siliciumchlorid mit atmo- ›härischer Luft oder Sauerstoff durch eine stark erhitzte Porcellanröhre ›leitet wird. Es ist ein farbloses, an der Luft rauchendes, bei 136° edendes Liquidum; mit Wasser zersetzt es sich in Kieselsäure und ılzsäure.

Silicium und Jod und Brom.

Die Verbindungen des Siliciums mit Brom und Jod entsprechen öllig den Chlorverbindungen. Man kennt von ihnen:

$Si\,Br_4$	= Siliciumbromjodid.	$Si\,J_4$	= Siliciumjodid.
$Si\,H\,Br_3$	= Siliciumhydrobromid.	$Si\,H\,J_3$	= Siliciumhydrojodid.
$Si_2\,Br_6$	= Siliciumhexabromid.	$Si_2\,J_6$	= Siliciumhexajodid.
$Si\,Cl_3\,Br$	= Siliciumbromochlorid.	$Si\,Br_3\,J$	= Siliciumjodobromid.

Bildungsweisen und Verhalten dieser Verbindungen sind mit jenen der Chlorverbindungen mehr oder weniger übereinstimmend.

Silicium und Fluor.

Siliciumfluorid.

SiF_4.

Moleculargewicht = 104. Volumgewicht des Dampfes (Wasserstoff = 1) 52. Volumgewicht (atmosphärische Luft = 1) berechnet 3,603; gefunden 3,57. Proc. Zusammensetzung: Silicium 26,92, Fluor 73,08.

Eigenschaften.

Das Siliciumfluorid ist ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft dicke, weisse Dämpfe ausstossendes Gas, welches durch einen Druck von 30 Atmosphären oder bei einer Temperatur von — 107° zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. Man erhält diese Verbindung beim Erhitzen einer Mischung gleicher Theile Flussspath und gestossenen Glases mit 6 bis 8 Theilen concentrirter Schwefelsäure. Man hat sich vorzustellen, dass die Reaction in zwei, unmittelbar auf einander folgenden Phasen verläuft: 1. Die Schwefelsäure entwickelt aus dem Fluorcalcium Fluorwasserstoff:

$$2\,CaF_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,CaSO_4 + 4\,HF.$$

2. Dieser Fluorwasserstoff setzt sich mit der Kieselsäure des Glases oder des Sandes zu Siliciumfluorid und Wasser um:

$$SiO_2 + 4\,HF = SiF_4 + 2\,H_2O.$$

Das gebildete Wasser wird von dem Ueberschuss der Schwefelsäure zurückgehalten. Der Analogie mit dem Siliciumchlorid zufolge müsste das Siliciumfluorid mit Wasser gallertartige Kieselerde und Fluorwasserstoff geben; in Wirklichkeit aber tritt bei der Zersetzung ein Theil unzersetzten Fluorsiliciums an den durch die Zersetzung gebildeten Fluorwasserstoff und bildet damit die

Kieselfluorwasserstoffsäure, $SiF_4 . 2\,HF$ oder H_2SiF_6.

Eigenschaften.

Diese Säure ist demnach als eine Doppelverbindung aufzufassen, welche aus der chemischen Vereinigung von 1 Mol. Siliciumfluorid mit 2 Mol. Fluorwasserstoff entstanden ist. Ihre Bildung erfolgt bei der Zersetzung des Siliciumfluorids durch Wasser nach der Formelgleichung:

$$3\,SiF_4 + 2\,H_2O = SiO_2 + 2\,(SiF_4, 2\,HF).$$

Die Kieselsäure bildet mit einem Theile des überschüssig zugesetzten Wassers ein Hydrat und scheidet sich als gallertartiges Kieselsäurehydrat aus, während die Kieselfluorwasserstoffsäure im Wasser gelöst bleibt. Durch Auspressen und Filtriren trennt man die verdünnte Lösung von der ausgeschiedenen Kieselsäure. Dieselbe lässt sich bis zu einem ge-

ssen Grade concentriren; überschreitet man diesen oder erhitzt man
e Lösung, so sersetzt sich die Kieselfluorwasserstoffsäure in Silicium-
iorid und Fluorwasserstoff, welch beide sich getrennt verflüchtigen.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine stark saure Flüssigkeit; mit
asen bildet sie Salze, in welchen der Wasserstoff durch eine äquiva-
nte Menge Metall vertreten ist. Manche dieser Salze, besonders das
ieselfluorbaryum, $Ba F_2, Si F_4$, und das Kieselfluorkalium, $K_2 F_2, Si F_4$,
ichnen sich durch ihre schwere Löslichkeit aus. Auf diese Eigenschaft
ündet sich die Verwendung der Kieselfluorwasserstoffsäure in der ana-
tischen Chemie; von ebenderselben macht man Gebrauch, um die Chlor-
iure und Ueberchlorsäure aus den betreffenden Kalisalzen darzustellen
. S. 134, 135).

Silicium und Stickstoff.

So wie das Bor verbindet sich auch das Silicium in hoher Tempe-
atur direct mit dem Stickstoff der Atmosphäre.

Das Stickstoffsilicium stellt eine lockere, faserige, weisse bis bläu-
iche, dem Bergkorke (einem feinfilzigen Asbest) ähnliche Masse dar,
relche mit Kalihydrat geschmolzen reichlich Ammoniak entwickelt. Mit
Vasserdampf und Kohlensäure geglüht, zerfällt es in kohlensaures Am-
ionium und amorphe Kieselerde. Es zersetzt übrigens schon bei ge-
öhnlicher Temperatur allmählich das Wasser und fängt in feuchtem
ustande bald an, nach Ammoniak zu riechen. Seine Zusammensetzung
st noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Silicium und Schwefel.

Es ist nur eine Verbindung des Siliciums mit Schwefel bekannt,
as Siliciumdisulfid, $Si S_2$, welches durch Erhitzen von amorphem Silicium
iit Schwefel oder durch Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über
in glühendes Gemenge von Kieselsäure und Kohle erhalten wird. Es
ublimirt in seideglänzenden Nadeln, die durch Wasser in Kieselsäure
ind Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Chemische Technik und Experimente.

Silicium-wasserstoff.

Um die Selbstentzündlichkeit des Siliciumwasserstoffgases zu zeigen, genügt
s, die Silicium-Magnesium enthaltende Schlacke, welche man, wie oben ange-
geben, erhält, in ein offenes Glas mit mässig starker Salzsäure zu werfen.
Steht eine grössere Menge der Schlacke zu Gebote, so kann man das Gas unter
Wasser austreten lassen, ähnlich wie Phosphorwasserstoffgas, wo dann jede
Blase, wenn sie mit der Luft in Berührung kommt, mit grossem Glanze ver-
brennt. Einen hierzu geeigneten Apparat versinnlicht Fig. 197. Man bringt
die gröblich gepulverte Schlacke in das kleine Fläschchen und verschliesst

dasselbe luftdicht mit einem doppelt durchbohrten Stopfen oder einer doppelt tubulirten Kautschukkappe. Die eine Bohrung nimmt eine bis nahezu auf den Boden reichende Trichterröhre, die andere eine dicht unter dem Korke endigende weite Gasleitungsröhre auf, welche, wie die Abbildung verdeutlicht, in eine mit Wasser gefüllte Schale mündet. Man füllt nun das ganze Fläschchen sammt Gasleitungsröhre mit luftfreiem ausgekochtem Wasser. Dies bewerkstelligt man einfach dadurch, dass man durch die Trichterröhre so viel Wasser eingiesst, bis es durch die Gasleitungsröhre wiederum austritt. Hierauf fügt man durch die Trichterröhre concentrirte Salzsäure in kleinen Portionen bei. Die Gasentwickelung beginnt sogleich. Es ist darauf zu sehen, dass durch das Eingiessen der Salzsäure keine Luft mit eindringt, was gefährliche Explosionen veranlassen könnte. — Es ist zweckmässig, zur Entwickelung des Gases nur die schwarzen, mit kleinen metallischen Blättchen durchsetzten Stücke der Schlacke zu verwenden und dieselben nur gröblich zu zerstossen. Zu feines Pulver bewirkt die Bildung von zu viel Schlamm (Wöhler).

Fig. 197.



Fig. 198.



Silicium-chlorid.

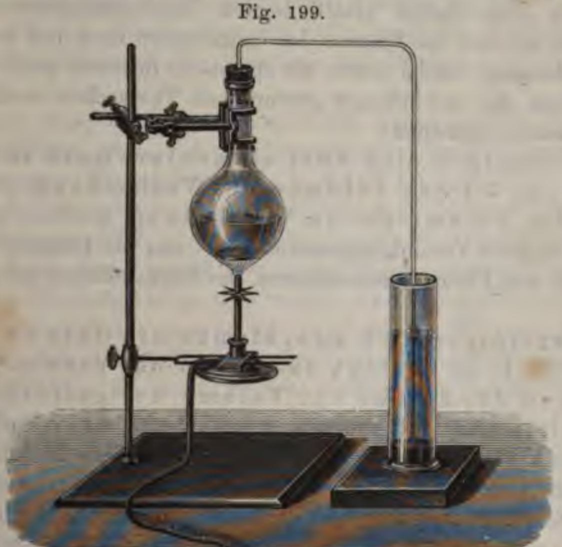
Zur Darstellung des Siliciumchlorids dient der in Fig. 198 abgebildete Apparat. Man mischt Kieselerde mit ihrem gleichen Gewichte Kienruss recht innig und fügt so viel Oel zu, dass das Ganze einen festen Teig bildet, den man zu Kugeln formt. Man rollt diese Kugeln in Kohlenstaub, glüht sie im ver-

schlossenen Tiegel und bringt sie hierauf in das quer durch den Ofen gesteckte Porcellanrohr *a b*. Das aus *A* entwickelte Chlorgas wird in *c* gewaschen, in *d* getrocknet und streicht dann über das im Porcellanrohre zum Glühen erhitzte Gemenge. Das an *b* gefügte Ableitungsrohr führt die Dämpfe des Siliciumchlorids in ein U-förmiges Glasrohr, welches in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz steht und an seinem unteren Ende einen Schnabel besitzt, der luftdicht in die trockene Proberöhre eingesetzt ist, worin man das Siliciumchlorid aufsammeln will. Von aufgelöstem und überschüssigem Chlorgase befreit man das Chlorsilicium durch Schütteln mit etwas Quecksilber. Bei der Rectification geht es dann vollkommen rein über.

Fluorsilicium.

Zur Darstellung von Fluorsilicium erhitzt man gleiche Theile Flussspath und Glaspulver mit 6 bis 8 Thln. concentrirter Schwefelsäure und fängt das sich entwickelnde Gas über Quecksilber auf. Der dazu dienende Apparat ist ein gewöhnlicher Gasentwickelungsapparat, bestehend aus einem Kolben und

Fig. 199.



einer luftdicht eingesetzten Leitungsröhre, welche aber beide vor dem Versuche sorgfältig getrocknet sein müssen, da bei Gegenwart von Feuchtigkeit das Siliciumfluorid sich zersetzt.

Siliciumfluorwasserstoff.

Um diese Zersetzung zu zeigen, benutzt man den Apparat Fig. 199. Man entwickelt Fluorsilicium auf die gewöhnliche Weise und bringt das Ende der vollkommen trockenen Leitungsröhre in eine, in einem Glascylinder befindliche, den Boden desselben etwa 13 mm hoch bedeckende Quecksilberschicht; erst wenn die Leitungsröhre in das Quecksilber taucht, füllt man den Cylinder mit Wasser auf. Denn brächte man die Mündung der Glasröhre unmittelbar unter Wasser, so würde das Innere derselben davon benetzt, die Ausscheidung der Kieselgallerte ginge schon in der Glasröhre selbst vor sich, und würde dadurch eine Verstopfung derselben herbeiführen. Aus demselben Grunde darf man auch die Leitungsröhre nicht durch das Wasser in die Quecksilberschicht tauchen, sondern man giesst das Wasser erst dann auf das Quecksilber, wenn das Ende der Röhre sich bereits unter dem Quecksilber befindet und in dieser Stellung durch

neue Verbindung eingehen kann, erst die Kraft zu überwinden, durch welche es in dem Molecüle von den übrigen Atomen desselben festgehalten wird; im zweiten Falle ist kein solches Hinderniss zu besiegen: die Atome haben ihre sämmtlichen Affinitäten zur freien Verfügung.

Da uns die Annahme von Molecülen einen so überraschend einfachen Einblick in die Entstehung gasförmiger Verbindungen aus ihren gasförmigen Bestandtheilen verschafft, so erscheint uns diese Annahme selbst hinlänglich gerechtfertigt: sie ist aus chemischen Thatsachen hervorgegangen und ist gerade so weit berechtigt, als diese Thatsachen dadurch einheitlich verknüpft, d. i. erklärt oder abgeleitet werden.

Was die Annahme einer gleichen Anzahl von Molecülen in gleichen Raummengen von Gasen, gleiche physikalische Verhältnisse vorausgesetzt, anbelangt (Hypothese 1), so ist dieselbe durchaus physikalischer Art und ihre Begründung gehört in das Gebiet der Physik, insbesondere der mechanischen Wärmelehre. Hier genügt es, hervorzuheben, dass durch jene Voraussetzung das Gay-Lussac'sche Gesetz der Ausdehnung der Gase und das Boyle-Mariotte'sche Gesetz (s. S. 82, 83) eine höchst einfache Erklärung finden.

Volum- oder specifisches Gewicht. Beziehungen zwischen Volum- und Moleculargewicht.

Das Gewicht eines Körpers an und für sich, so wie wir es durch die Wage ermitteln, nennen wir sein absolutes Gewicht. Wenn wir sagen, ein gewisser goldener Ring wiege 15 g, ein Eisenblock 150 kg und eine Bleikugel 11 g, so bezeichnen wir damit das absolute Gewicht dieser Gegenstände. Wenn wir aber sagen, Gold sei schwerer als Blei und Blei schwerer als Eisen, so meinen wir damit, dass gleiche Volume dieser Körper ein verschiedenes Gewicht besitzen. Vergleichen wir die verschiedenen Körper in dieser Hinsicht mit einander, so finden wir stets, dass gleiche Volume oder Raumeinheiten derselben ein verschiedenes Gewicht zeigen.

Die Gewichte gleicher Volume verschiedener Körper sind ihre Volumgewichte (specifischen Gewichte). Diese Gewichte stehen zu einander in einem durch Zahlen ausdrückbaren Verhältnisse und sind eine beständige, charakteristische Eigenschaft der Körper. Wenn wir uns vier ganz gleich grosse Gefässe machen lassen, welche genau 100 g Wasser fassen, und wir füllen das eine derselben mit Wasser, ein anderes mit Weingeist, das dritte mit Vitriolöl und das vierte mit Quecksilber, so haben wir gleiche Volume dieser verschiedenen Flüssigkeiten. Bestimmen wir nun ihr Gewicht, so finden wir, dass das Wasser 100 g wiegt, der Weingeist aber nur 80, das Vitriolöl 185 und das Quecksilber 1350 g. Die Zahlen 100, 80, 185 und 1350 drücken

also die Gewichte gleicher Volume Wasser, Weingeist, Vitriolöl und Quecksilber aus, und das Verhältniss dieser Zahlen wird sich natürlich ganz gleich bleiben, wenn die Gefässe nur so gross sind, dass sie 1 g Wasser fassen. Es wird dann der Weingeist 0,8 g, das Vitriolöl 1,85 g und das Quecksilber 13,5 g wiegen. Ueberhaupt: es mögen die gleichen Volume dieser vier Körper betragen, was sie wollen, stets werden die Gewichte derselben in dem Verhältnisse der Zahlen 1 : 0,8 : 1,85 : 13,5 stehen.

Unter Dichtigkeit der Körper verstehen wir das Verhältniss ihres Gewichtes zu ihrem Volumen. Ein Körper besitzt eine um so grössere Dichtigkeit, je schwerer ein gewisses Volumen desselben ist. Ein Volumen Gold ist schwerer, als ein gleiches Volumen Wasser. Gold ist also dichter als Wasser, oder, was dasselbe sagt, Gold ist schwerer als Wasser. Die Begriffe von Dichtigkeit und Volumgewicht fallen sonach hier zusammen. Der Ausdruck „Dichtigkeit" ist aber die Consequenz einer theoretischen Vorstellung. Wir erklären uns nämlich die Thatsache, dass gleiche Volume verschiedener Körper verschieden schwer sind, wiederum mittelst der Hypothese, dass jeder Körper aus einer gewissen Anzahl kleinster Massentheile bestehe. Von diesem Standpunkte verstehen wir unter Dichtigkeit die Menge dieser Massentheile in einem bestimmten Volum. Je grösser die Menge derselben in einem bestimmten Volum, desto dichter ist der Körper, d. h. desto schwerer ist ein bestimmtes Volum desselben und umgekehrt.

Wenn wir angeben wollen, welches das Volumgewicht eines Körpers sei, so können wir das nur, indem wir ein bestimmtes Volumen desselben mit einem gleichen Volumen eines anderen Körpers vergleichen und angeben, wie vielmal das eine schwerer oder leichter ist als das andere. Um auf einander beziehbare Resultate zu gewinnen, ist es aber nothwendig, dass wir das Volumen eines bestimmten Körpers ein- für allemal = 1 setzen und ermitteln, wie vielmal schwerer oder leichter gleiche Volume aller übrigen Körper sind.

Man ist übereingekommen, für alle starren und flüssigen Körper das Wasser = 1 zu setzen und anzugeben, wie vielmal schwerer oder leichter alle übrigen starren oder flüssigen Körper sind, wenn ein ihnen gleiches Volumen Wasser 1 wiegt. Wenn wir sonach sagen, das Volumgewicht des Quecksilbers sei 13,5, so heisst das, das Quecksilber sei 13½ mal schwerer als ein ihm gleiches Volum Wasser; wenn wir ferner sagen, das Volumgewicht des Goldes sei = 19,5, so heisst das, das Gold sei 19½ mal schwerer als Wasser u. s. w.

Das Volumgewicht der Körper ist ausserordentlich verschieden und namentlich das der Gase ausserordentlich gering. Nachstehende Zusammenstellung macht dies anschaulich:

neue Verbindung eingehen kann, erst die Kraft zu überwinden, durch welche es in dem Moleküle von den übrigen Atomen desselben festgehalten wird; im zweiten Falle ist kein solches Hinderniss zu besiegen: die Atome haben ihre sämmtlichen Affinitäten zur freien Verfügung.

Da uns die Annahme von Molecülen einen so überraschend einfachen Einblick in die Entstehung gasförmiger Verbindungen aus ihren gasförmigen Bestandtheilen verschafft, so erscheint uns diese Annahme selbst hinlänglich gerechtfertigt: sie ist aus chemischen Thatsachen hervorgegangen und ist gerade so weit berechtigt, als diese Thatsachen dadurch einheitlich verknüpft, d. i. erklärt oder abgeleitet werden.

Was die Annahme einer gleichen Anzahl von Molecülen in gleichen Raummengen von Gasen, gleiche physikalische Verhältnisse vorausgesetzt, anbelangt (Hypothese 1), so ist dieselbe durchaus physikalischer Art und ihre Begründung gehört in das Gebiet der Physik, insbesondere der mechanischen Wärmelehre. Hier genügt es, hervorzuheben, dass durch jene Voraussetzung das Gay-Lussac'sche Gesetz der Ausdehnung der Gase und das Boyle-Mariotte'sche Gesetz (s. S. 82, 83) eine höchst einfache Erklärung finden.

Volum- oder specifisches Gewicht. Beziehungen zwischen Volum- und Moleculargewicht.

Das Gewicht eines Körpers an und für sich, so wie wir es durch die Wage ermitteln, nennen wir sein absolutes Gewicht. Wenn wir sagen, ein gewisser goldener Ring wiege 15 g, ein Eisenblock 150 kg und eine Bleikugel 11 g, so bezeichnen wir damit das absolute Gewicht dieser Gegenstände. Wenn wir aber sagen, Gold sei schwerer als Blei und Blei schwerer als Eisen, so meinen wir damit, dass gleiche Volume dieser Körper ein verschiedenes Gewicht besitzen. Vergleichen wir die verschiedenen Körper in dieser Hinsicht mit einander, so finden wir stets, dass gleiche Volume oder Raumeinheiten derselben ein verschiedenes Gewicht zeigen.

Die Gewichte gleicher Volume verschiedener Körper sind ihre Volumgewichte (specifischen Gewichte). Diese Gewichte stehen zu einander in einem durch Zahlen ausdrückbaren Verhältnisse und sind eine beständige, charakteristische Eigenschaft der Körper. Wenn wir uns vier ganz gleich grosse Gefässe machen lassen, welche genau 100 g Wasser fassen, und wir füllen das eine derselben mit Wasser, ein anderes mit Weingeist, das dritte mit Vitriolöl und das vierte mit Quecksilber, so haben wir gleiche Volume dieser verschiedenen Flüssigkeiten. Bestimmen wir nun ihr Gewicht, so finden wir, dass das Wasser 100 g wiegt, der Weingeist aber nur 80, das Vitriolöl 185 und das Quecksilber 1350 g. Die Zahlen 100, 80, 185 und 1350 drücken

also die Gewichte gleicher Volume Wasser, Weingeist, Vitriolöl und Quecksilber aus, und das Verhältniss dieser Zahlen wird sich natürlich ganz gleich bleiben, wenn die Gefässe nur so gross sind, dass sie 1 g Wasser fassen. Es wird dann der Weingeist 0,8 g, das Vitriolöl 1,85 g und das Quecksilber 13,5 g wiegen. Ueberhaupt: es mögen die gleichen Volume dieser vier Körper betragen, was sie wollen, stets werden die Gewichte derselben in dem Verhältnisse der Zahlen 1 : 0,8 : 1,85 : 13,5 stehen.

Unter Dichtigkeit der Körper verstehen wir das Verhältniss ihres Gewichtes zu ihrem Volumen. Ein Körper besitzt eine um so grössere Dichtigkeit, je schwerer ein gewisses Volumen desselben ist. Ein Volumen Gold ist schwerer, als ein gleiches Volumen Wasser. Gold ist also dichter als Wasser, oder, was dasselbe sagt, Gold ist schwerer als Wasser. Die Begriffe von Dichtigkeit und Volumgewicht fallen sonach hier zusammen. Der Ausdruck „Dichtigkeit“ ist aber die Consequenz einer theoretischen Vorstellung. Wir erklären uns nämlich die Thatsache, dass gleiche Volume verschiedener Körper verschieden schwer sind, wiederum mittelst der Hypothese, dass jeder Körper aus einer gewissen Anzahl kleinster Massentheile bestehe. Von diesem Standpunkte verstehen wir unter Dichtigkeit die Menge dieser Massentheile in einem bestimmten Volum. Je grösser die Menge derselben in einem bestimmten Volum, desto dichter ist der Körper, d. h. desto schwerer ist ein bestimmtes Volum desselben und umgekehrt.

Wenn wir angeben wollen, welches das Volumgewicht eines Körpers sei, so können wir das nur, indem wir ein bestimmtes Volumen desselben mit einem gleichen Volumen eines anderen Körpers vergleichen und angeben, wie vielmal das eine schwerer oder leichter ist als das andere. Um auf einander beziehbare Resultate zu gewinnen, ist es aber nothwendig, dass wir das Volumen eines bestimmten Körpers ein- für allemal = 1 setzen und ermitteln, wie vielmal schwerer oder leichter gleiche Volume aller übrigen Körper sind.

Man ist übereingekommen, für alle starren und flüssigen Körper das Wasser = 1 zu setzen und anzugeben, wie vielmal schwerer oder leichter alle übrigen starren oder flüssigen Körper sind, wenn ein ihnen gleiches Volumen Wasser 1 wiegt. Wenn wir sonach sagen, das Volumgewicht des Quecksilbers sei 13,5, so heisst das, das Quecksilber sei $13^1/_2$ mal schwerer als ein ihm gleiches Volum Wasser; wenn wir ferner sagen, das Volumgewicht des Goldes sei = 19,5, so heisst das, das Gold sei $19^1/_2$ mal schwerer als Wasser u. s. w.

Das Volumgewicht der Körper ist ausserordentlich verschieden und namentlich das der Gase ausserordentlich gering. Nachstehende Zusammenstellung macht dies anschaulich:

Es wiegen ein Cubikcentimeter:

Platin	21,500 g.
Gold	19,361 „
Blei	11,445 „
Eisen	7,788 „
Wasser	1,000 „
Kalium	0,865 „
Atmosphärische Luft	0,00129 g
Wasserstoff	0,0000896 g.

Wasserstoff ist also 241 573 mal leichter als Platin und $14^1/_2$ mal leichter als atmosphärische Luft. Es leuchtet ein, dass bei dem geringen Volumgewicht, wenn wir das Wasser = 1 setzten, die für das Volumgewicht der Gase sich ergebenden Zahlen ungemein kleinwerthige Brüche darstellen würden, ebenso unbequem auszusprechen als zu schreiben. Aus diesem Grunde hat man sich dahin geeinigt, das Wasser als Einheit nur für starre und tropfbarflüssige Körper gelten zu lassen, für die Gase aber als Einheit selbst wieder ein Gas zu wählen. Früher war die conventionelle Einheit die atmosphärische Luft. Wir sagten sonach nicht, das Volumgewicht des Wasserstoffs sei 0,0000896 (indem wir es mit dem des Wassers verglichen), sondern wir sagten, das Volumgewicht des Wasserstoffs sei 0,0692, d. h. wenn ein bestimmtes Volumen atmosphärischer Luft 1 wiegt, so wiegt ein gleich grosses Volumen Wasserstoff nur 0,0692. Und wenn wir sagten, das Volumgewicht des Kohlensäuregases sei 1,529, so meinten wir damit, es sei um die Hälfte und etwas darüber schwerer als atmosphärische Luft. Es ist aber, wie aus unserer bisherigen Darstellung bereits hervorgeht und wie wir jetzt noch deutlicher einsehen werden, sehr viel zweckmässiger, als Einheit für die Volumgewichte der Gase den Wasserstoff zu wählen. Das Volumgewicht eines Gases ermitteln, heisst für uns sonach bestimmen, um welche Grösse dasselbe schwerer oder leichter ist als das eines gleichen Volumens Wasserstoffgas, dieses = 1 gesetzt.

Nun ist es, wie bekannt, eine physikalische Thatsache, dass alle Körper durch die Wärme ausgedehnt werden, d. h. dass der Raum, den sie erfüllen, ihr Volumen, grösser wird, weil sich ihre Molecüle von einander entfernen. Dabei verändert sich aber ihr absolutes Gewicht nicht, d. h. sie werden dadurch weder schwerer, noch leichter an und für sich, wohl aber bezieht sich dieses Gewicht dann auf ein verschiedenes Volumen. 1 g Wasser nimmt bei + 4° C. einen Raum von 1 ccm ein, bei + 20° C. aber einen Raum von 1,00154 ccm. 1 ccm Wasser also von + 4° C. wiegt 1 g und 1,00154 ccm Wasser von + 20° C. muss sonach weniger wiegen als 1 g und zwar in dem Verhältniss von

$$1{,}00154 : 1{,}00000 = 1 : x;\ x = 0{,}99845.$$

1 ccm Wasser von 20° C. wird sonach nur 0,99845 g wiegen. Das Volumgewicht des Wassers bei + 20° C. ist demnach 0,99845.

Das Volumgewicht der Körper verhält sich ihrer durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Volumvermehrung umgekehrt proportional. Je höher die Temperatur des Körpers, desto geringer ist sein Volumgewicht, und je niedriger die Temperatur, desto höher ist sein Volumgewicht. Nach dem Vorhergehenden bedarf es keiner weiteren Erläuterung, dass bei Volumgewichtsbestimmungen stets auf die Temperatur Rücksicht zu nehmen ist. Eine genaue Beschreibung der Methoden, deren wir uns hierzu bedienen, gehört aber in das Gebiet der Physik und kann hier nicht gegeben werden.

Starre Körper dehnen sich durch Erwärmung weniger aus, als flüssige, gasförmige aber viel beträchtlicher als letztere. Die Ausdehnung ferner, welche starre und tropfbarflüssige Körper erleiden, ist bei den verschiedenen starren und flüssigen Körpern eine verschiedene bei gleichen Temperaturen. Wenn man z. B. eine Stange Blei von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu der des kochenden Wassers erwärmt, so wird sie auf je 351 Maasstheile (Centimeter, Millimeter etc.) um einen Maasstheil länger; wird eine Goldstange eben so erwärmt, so wird sie erst auf je 662 Maasstheile um einen Maasstheil länger. Man sieht aus diesen Beispielen, dass die Ausdehnung der starren Körper im Ganzen eine ziemlich geringe ist. Auch bei den Flüssigkeiten dehnen sich einige viel beträchtlicher aus als andere. Erwärmt man z. B. Weingeist, Wasser und Quecksilber von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu der des kochenden Wassers, so werden 9 Maasse Weingeist zu 10 Maassen, 22,7 Maasse Wasser zu 23,7 Maassen und 55,5 Maasse Quecksilber werden zu 56,5 Maassen. Weingeist dehnt sich also sechsmal stärker aus als Quecksilber.

Alle gasförmigen Körper dagegen dehnen sich zwischen gleichen Temperaturgrenzen — vorausgesetzt, dass diese hinreichend von dem Condensationspunkte entfernt liegen, was bei sehr schwer condensirbaren Gasen, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, bei allen gewöhnlich auftretenden Temperaturen schon der Fall ist — ohne Unterschied ihrer Temperatur gleichmässig aus, und wenn wir einen Maasstheil Gas von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu jener des kochenden Wassers erwärmen, so wird dieser Maasstheil zu 1,3665. Der Ausdehnungscoefficient für alle Gase ist daher gleich und beträgt für je einen Temperaturgrad 0,003665 oder $\frac{1}{273}$ (s. S. 82). Da ferner das Volumen der Gase ausser der Temperatur auch, wie wir wiederholt gehört haben (s. S. 83), von dem Drucke abhängig ist, unter dem sie sich befinden, so ist bei Volumgewichtsbestimmungen von Gasen stets auch der auf ihnen lastende Luftdruck zu berücksichtigen. Alle Angaben von Volumgewichten von Gasen enthalten deshalb die Voraussetzung, dass die betreffende Bestimmung auf eine Temperatur von 0° und einen Barometerstand von 760 mm bezogen wurde. Wenn wir also sagen, das Volumgewicht des Sauerstoffs sei, die atmosphärische Luft = 1 gesetzt, = 1,108,

oder es sei, den Wasserstoff als Einheit gesetzt, = 16, so gilt dies nur unter Zugrundelegung der genannten physikalischen Bedingungen.

Setzen wir nun unter diesen Bestimmungen das Volumgewicht der

1. atmosphärischen Luft = 1, so ist das Volumgewicht des
2. Wasserstoffs . . . = 0,0692,
3. Sauerstoffs . . . = 1,108,
4. Chlors . . . . . . = 2,458,
5. Bromdampfes . . . = 5,542,
6. Stickstoffs . . . . = 0,969,
7. Wasserdampfes . . = 0,623,
8. Stickoxyds . . . = 1,039,
9. Kohlenoxyds . . . = 0,9702.

Nehmen wir aber den Wasserstoff als Einheit, setzen also das Volumgewicht:

1. des Wasserstoffs . . . = 1, so ist das
2. der atmosphärischen Luft = 14,45; denn 0,0962 : 1 = 1 : x
$$x = \frac{1}{0,0692} = 14,45;$$
3. des Sauerstoffs . . . = 16; denn 0,0962 : 1,108 = 1 : x
$$x = \frac{1,108}{0,0692} = 16;$$
4. des Chlors . . . . . . = 35,5; denn 0,0962 : 2,458 = 1 : x
$$x = \frac{2,458}{0,0692} = 35,5;$$
5. des Bromdampfes . . = 80; denn 0,0692 : 5,542 = 1 : x
$$x = \frac{5,542}{0,0692} = 80;$$
6. des Stickstoffs . . . = 14; denn 0,0692 : 0,969 = 1 : x
$$x = \frac{0,969}{0,0692} = 14;$$
7. des Wasserdampfes . . = 9; denn 0,0692 : 0,623 = 1 : x
$$x = \frac{0,623}{0,0692} = 9;$$
8. des Stickoxyds . . . = 15; denn 0,0692 : 1,039 = 1 : x
$$x = \frac{1,039}{0,0692} = 15;$$
9. des Kohlenoxyds . . . = 14; denn 0,0692 : 0,9702 = 1 : x
$$x = \frac{0,9702}{0,0692} = 14.$$

Wir lassen zunächst das Volumgewicht der atmosphärischen Luft ausser Acht und fassen nur das der übrigen Gase und Dämpfe in das

. Wir bemerken, dass, wenn der Wasserstoff als Einheit gesetzt , 1) das Volumgewicht der elementaren Gase mit ihrem Atom- ;ht zusammenfällt, 2) das Volumgewicht der zusammengesetzten nur die Hälfte ihres Moleculargewichtes beträgt. Unsere physi- :he Theorie der Gase und unsere chemische Theorie der Atome und :üle geben uns nun sofort die Mittel an die Hand, einzusehen, dass sich nothwendig so verhalten müsse. Gemäss der Theorie der Gase ıen wir an, dass in gleichen Raumtheilen derselben eine gleiche An- Massentheilchen enthalten seien. Bei unseren Atomgewichtsbestim- ;en setzten wir das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1; dasselbe ıah soeben bei unseren Volumgewichtsbestimmungen. Enthalten ıns nun einer näheren Definition der Natur jener Massentheilchen, ıe wir in Gasen annehmen — und eine solche Definition ist aus Begriff Volumgewicht zunächst nicht ableitbar — so ist klar, dass Volumgewichte der elementaren Gase mit den Atomgewichten der ffenden Elemente zusammenfallen müssen, wenn bei beiden Bestim- gen der Wasserstoff als Einheit gesetzt wird. Die Volumgesetze haben uns dahin geführt, anzunehmen, dass jene kleinsten Massen- chen nicht Atome, sondern chemische Verbindungen solcher, Mole- , seien, und zwar legten wir auch hier den Wasserstoff zu Grunde; sagten: das Molecül desselben sei die chemische Verbindung von Wasserstoffatomen, oder, bei sämmtlichen Moleculargewichtsbestim- gen bilde das Molecül Wasserstoff $H_2 = 2$ die Einheit. Daraus er- t sich nun die Nothwendigkeit, dass, wenn unsere obigen Volum- chte in Moleculargewichte umgewandelt werden sollen, sie sämmtlich 2 multiplicirt werden müssen. Wir nehmen diese Umwandlung vor erhalten:

		Bestimmung			
		a. der Moleculargewichte aus den Volumgewichten		b. der Moleculargewichte durch Addition der Atomgewichte ihrer Elemente	
		H = 1 Volum-gewicht	H_2 = 2 Molecular-gewicht	Atome	Molecular-gewicht
toff	=	1	1 . 2 = 2	$H + H = H_2$	= 1 + 1 = 2
›ff	=	16	16 . 2 = 32	$O + O = O_2$	= 16 + 16 = 32
	=	35,5	35,5 . 2 = 71	$Cl + Cl = Cl_2$	= 35,5 + 35,5 = 71
	=	80	80 . 2 = 160	$Br + Br = Br_2$	= 80 + 80 = 160
ff	=	14	14 . 2 = 28	$N + N = N_2$	= 14 + 14 = 28
ampf	=	9	9 . 2 = 18	$2H + O = H_2O$	= 2 + 16 = 18
d	=	15	15 . 2 = 30	$N + O = NO$	= 14 + 16 = 30
xyd	=	14	14 . 2 = 28	$C + O = CO$	= 12 + 16 = 28

In der Rubrik a haben wir die Moleculargewichte gleichsam auf physikalischem, in der b auf chemischem Wege berechnet: in der ersten erhielten wir sie durch Multiplication der auf Wasserstoff bezogenen Volumgewichte mit 2, in der zweiten durch Addition der im Molecül enthaltenden Elemente; auf beiden Wegen erhielten wir vollkommen übereinstimmende Zahlen. Weil nun Physik und Chemie, auf verschiedenen Wegen schreitend, dennoch zu gleichen Resultaten gelangen, so erkennen wir hierin einen höchst werthvollen Beweis für die Exactheit der Forschungsmethoden beider Disciplinen. Zugleich ergiebt sich, dass die Molecüle gasförmiger Elemente und Verbindungen analog charakterisirbare Massentheilchen sind: sie müssen beide als Verbindungen aufgefasst werden; vom physikalischen Standpunkte kann man die Molecüle als diejenigen kleinsten Massentheilchen definiren, welche im freien Zustande zu existiren vermögen, vom chemischen als die, welche in chemische Reaction treten oder an chemischen Umsetzungen Antheil nehmen.

Eine gesonderte Betrachtung erfordert die atmosphärische Luft; multiplicirt man ihr Volumgewicht 14,45, oder genauer 14,436 (wenn H = 0,06926) mit 2, so erhält man die Zahl 28,9 oder 28,872. Diese Zahl 28,872 (gewöhnlich zu 28,87 angenommen) drückt nicht das Moleculargewicht der atmosphärischen Luft aus, denn dieselbe ist, wie wir wissen, keine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge; sie muss also demgemäss als das Durchschnittsgewicht betrachtet werden, welches einem Gemenge von ungefähr $^4/_5\,n$ Molecülen Stickstoff und $^1/_5\,n$ Molecülen Sauerstoff zukommt. Die Zahl 28,87 hat nun für die praktische Bestimmung der Moleculargewichte eine grosse Bedeutung: sie ist, wie aus unserer Entwickelung hervorgeht, derjenige Factor, mit welchem das auf atmosphärische Luft bezogene Volumgewicht der Gase multiplicirt werden muss, wenn das auf H_2 zu beziehende Moleculargewicht derselben erhalten werden soll. So ist z. B. das Volumgewicht des Schwefelwasserstoffgases (Luft = 1) = 1,177, folglich das Moleculargewicht 1,177 . 28,87 = 33,97 = 34. Dasselbe Moleculargewicht erhält man durch Addition der im Molecül Schwefelwasserstoff enthaltenen Atomgewichte; die Formel für Schwefelwasserstoff ist H_2S; $H_2 = 2$, $S = 32$, $32 + 2 = 34$. Würde es sich nun darum handeln, solche auf chemischem Wege berechnete Moleculargewichte in physikalische, auf Luft = 1 bezogene, Volumgewichte zu verwandeln, so werden diese zu Quotienten der Zahl 28,87 in dieses Moleculargewicht; in dem angegebenen Falle also: $\frac{34}{28,87} = 1,177$. Man sieht, dass so die auf Grund der atomistischen Betrachtungsweise erhaltenen Resultate benutzt werden können, um die durch Beobachtung gefundenen Volumgewichte zu controliren und richtig zu stellen; denn letztere müssen, abgesehen von den nie ganz zu vermeidenden Beobachtungsfehlern, um so mehr von ersteren abweichen, je weniger das untersuchte Gas unter den gegebenen Temperatur- und Druckverhältnissen den Charakter eines idealen Gases

. Häufig bezeichnet man das berechnete Volumgewicht als die
etische Dampfdichte" oder man unterscheidet genau, wie in diesem
häufig geschehen, zwischen „berechnetem" und „gefundenem" Vo-
wicht. Umgekehrt müssen die Volumgewichtsbestimmungen Zahlen
n, welche mit den chemischen Moleculargewichten in der höchst
hen, aus dem Vorstehenden ersichtlichen Beziehung stehen.

rische und kritische Erläuterungen zu den Volumgesetzen und der Moleculartheorie.

e ersten Andeutungen von den Gesetzmässigkeiten, welche bei der che-
n Vereinigung von Gasen statthaben, rühren von Dalton her. Dieser
1802 beobachtet, dass bei dem Zusammenbringen von atmosphärischer
it Stickoxyd über Wasser sich der in 100 Vol. Luft enthaltene Sauer-
nach Verschiedenheit der Anstellung des Versuches mit 36 oder mit 72 Vol.
yd vereinige; er betont dabei ausdrücklich, dass der Sauerstoff sich mit
gewissen Menge Stickoxyd oder mit der zweifachen Menge, aber nicht
er dazwischen liegenden vereinigen könne; im ersteren Falle entstehe
rsäure, in dem letzteren salpetrige Säure.
demselben Jahre entdeckte Gay-Lussac das höchst wichtige, nach
nannte Gesetz, welches im Verein mit dem Boyle-Mariotte'schen
teste Stütze unserer heutigen kinetischen Gastheorie ausmacht: er er-
, dass die Ausdehnung nicht nur eine gleichförmige für jeden Tempe-
ad, sondern auch bei den verschiedenen Gasen eine gleich grosse ist.
Lussac[1]) bestimmte damals den Ausdehnungscoefficienten der Gase
375 für je einen Temperaturgrad des hunderttheiligen Thermometers. Der
ndigkeit wegen ist noch hinzuzufügen, dass dieser Werth durch Magnus'[2])
egnault's[3]) 1845 angestellte, höchst genaue Untersuchungen zu
= $^1/_{273}$ festgestellt wurde. Eine theoretische Ableitung der Gesetze
ay-Lussac und Mariotte aus den von ihm in dieser Hinsicht zuerst
rochenen Principien der kinetischen Gastheorie gab Kroenig 1856[4]),
ius 1857[5]).
05 fanden A. von Humboldt und Gay-Lussac[6]) bei ihren Unter-
gen über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, dass 1 Vol.
toffgas sich mit genau 2 Vol. Wasserstoffgas zu Wasser vereinigen.
schien Gay-Lussac's berühmte Abhandlung[7]) über die Verbindungen
niger Körper unter einander. Am Eingange derselben spricht Gay-

Gay-Lussac, Annales de chimie; p. Guyton de Morveau etc. T. XLIII; Gil-
nnalen XII. Erste Versuchsreihe. — Gay-Lussac, Biot, Traité de physique
12. Auch in Fechner's Uebersetzung von Biot's Précis élément. de phy-
pér. Bd. I. Leipzig 1828. Zweite Versuchsreihe.
Magnus, Poggendorff's Annalen, Bd. LV.
Regnault, Mém. de l'Acad. T. XXI. Poggend. Annal. Bd. LV u. LVII (vierte

Kroenig, Poggend. Annal. Bd. CLXXV, S. 315 bis 322.
Clausius, Poggend. Annal. Bd. CLXXVI, S. 353 bis 380.
Journal de physique. T. LX, p. 129.
Gelesen vor der Société philomatique zu Paris am 31. December 1808, ver-
ht 1809 in den Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil,
. 201. Gilbert's Annalen, Bd. XXXVI, S. 6 bis 36.

Lussac es als das Resultat seiner Versuche aus, dass die gasförmigen Körper sich unter einander nach sehr einfachen Verhältnissen verbinden, und dass auch die Raumverminderung, welche in diesen Verbindungen erfolge, sich nach einem bestimmten Gesetze richte. Er untersucht die Verbindungsweise des Chlorwasserstoffgases, des Fluorbors und der Kohlensäure mit Ammoniak; er beobachtet, dass alle drei Gase, wenn sie sich mit Ammoniakgas zu neutralen Salzen verbinden, genau ein ihnen gleiches Volumen von dem letzteren Gase verschlucken, und dass Fluorbor und Kohlensäure sich genau mit dem doppelten Volumen Ammoniakgas vereinigen, wenn ein nicht gesättigtes Salz entstehe. Gay-Lussac findet dies sehr merkwürdig und vermuthet, dass, wenn es möglich wäre, alle Säuren und alle Alkalien in Gasgestalt darzustellen, der neutrale Zustand jedesmal durch Verbindung gleicher Volumen gasförmiger Säure und gasförmiger Base würde hervorgebracht werden. Wir müssen dieser scharfsinnigen Folgerung alle Anerkennung zollen, obwohl wir, die Möglichkeit vorausgesetzt, aus den Thatsachen, welche der Valenzlehre zu Grunde liegen, schliessen müssen, dass sich dies nur in ganz bestimmten Fällen so verhalten könnte.

Gay-Lussac erinnert an die Versuche von Amédée Berthollet, welcher Ammoniak durch elektrische Entladungen zersetzt und entdeckt hatte, dass es auf 1 Vol. Stickstoff 3 Vol. Wasserstoff enthalte; ferner an die H. Davy's über die Oxyde des Stickstoffs. Er findet, dass das Stickoxydul als aus 2 Vol. Stickstoff und 1 Vol. Sauerstoff, das Stickoxyd als aus gleichen Raumtheilen von beiden, die Salpetersäure als aus 1 Vol. Stickstoff und 2 Vol. Sauerstoff bestehend müsse betrachtet werden.

Bezüglich der Condensationsverhältnisse legt Gay-Lussac dar, dass bei Vereinigung von 2 Vol. Kohlenoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Kohlensäure sich bilden, dass die schweflige Säure ein ihr gleiches Volumen Sauerstoff enthielte (100 Maass SO_2 enthielten 100 Maass O), dass man ihr noch ein halbes Volum Sauerstoff hinzufügen müsse, um sie in Schwefelsäure ($SO_2 + O = SO_3$) zu verwandeln, dass im Stickoxyd keine Zusammenziehung der Elemente vor sich gegangen sei und im Ammoniakgase sich 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. vereinigt hätten. „Aus diesen verschiedenen Beispielen", sagt er, „sieht man, dass die Zusammenziehung, welche zwei Gasarten erleiden, indem sie sich verbinden, beinahe genau in dem Verhältnisse ihrer Volumina oder vielmehr des Volumens einer derselben steht. Die unter dieser Voraussetzung berechneten Dichtigkeiten der Verbindungen weichen nur sehr wenig von den Dichtigkeiten ab, welche die Erfahrung giebt, und es ist wahrscheinlich, dass diese Abweichungen völlig verschwinden würden, wenn die dahin gehörigen Versuche mit mehr Genauigkeit wiederholt würden." Diese ebenso kühne als scharfsinnige Folgerung hat die Forschung später in ihrem ganzen Umfange zu bestätigen vermocht und dies zwingt uns, dem Genie Gay-Lussac's unsere volle Bewunderung auszusprechen.

Nach diesen Darlegungen erhebt Gay-Lussac die Frage, ob die chemischen Verbindungen nach beständigen, wie Dalton wolle, oder nach veränderlichen Verhältnissen, wie Cl. L. Berthollet meine, erfolgten? Er findet, Dalton's sinnreicher Idee, dass die Verbindungen Atom für Atom vor sich gingen, seien die in seiner Abhandlung veröffentlichten, zahlreichen Versuche sehr günstig.

Merkwürdiger Weise verhielt sich Dalton sowohl gegen Gay-Lussac's Versuche wie gegen seine Folgerungen durchaus ablehnend. Betreffs der ersteren sagte er: „Die Wahrheit hierbei ist meinem Dafürhalten nach diese, dass die Gasarten sich in keinem Falle nach gleichen oder genauen Maassen verbinden;

wenn dieses der Fall zu sein scheint, so rührt es von einem Mangel an Genauigkeit her." Diese Meinung sucht Dalton damit zu begründen, dass er den von Gay-Lussac mitgetheilten Versuche andere gegenüberstellt, welche allerdings ein damit nicht übereinstimmendes Resultat ergeben hatten. Gegen Gay-Lussac's Folgerungen wendet Dalton ein: „Im Grunde ist seine Ansicht der Maasse ganz mit der meinigen von den Atomen übereinstimmend; und wenn es bewiesen werden könnte, dass alle elastischen Flüssigkeiten dieselbe Anzahl von Atomen in demselben Volumen enthalten, oder dass die Anzahl derselben sich wie 1, 2, 3 u. s. w. verhalte, so würden beide Hypothesen dieselben sein, nur mit dem Unterschiede, dass meine Hypothese allgemein wäre, und die seinige sich nur auf die elastischen Flüssigkeiten beschränkte. Nothwendig musste Gay-Lussac aus dem, was Bd. I, S. 210 dieses Werkes[1]) gesagt wurde, ersehen, dass ich früher eine ähnliche Hypothese aufgestellt, sie aber späterhin als unhaltbar verlassen habe[2])".

Dalton gehört zu den Classikern unserer Wissenschaft und wir haben die Pflicht, das Berechtigte von dem Unberechtigten in seinen Aussprüchen genau zu trennen. Durchaus unberechtigt war es, dass Dalton die Genauigkeit der von Gay-Lussac gefundenen Resultate in Abrede stellte. Denn wenn wir die experimentell gefundenen Resultate von Gay-Lussac und Dalton mit denen vergleichen, welche wir heute als richtig ansehen, so müssen wir gestehen, dass der erstere als der präcisere und sorgsamere Experimentator erscheint. Ganz anders verhält es sich mit den Einwendungen, welche Dalton gegen die Folgerungen Gay-Lussac's erhebt. Es ist durchaus richtig, wenn Dalton behauptet, dass die Atomtheorie allgemeine Gültigkeit besitzt, während die Gay-Lussac's unter allen Umständen auf die elastisch-flüssigen Körper beschränkt bleiben müsse. Dies muss besonders in der Gegenwart betont werden, in welcher die Beweiskraft der Moleculartheorie auf Verbindungen ausgedehnt wird, die sich zersetzen, wenn sie vergast werden, und wo sie folglich auf Fälle Anwendung findet, auf welche sie sich als nicht anwendbar erweist und so zu falschen Folgerungen führen muss. Es genügt, an die als Dissociation bezeichneten Thatsachen zu erinnern. Ausserdem — und dies ist der Hauptpunkt — lässt sich der Satz, dass eine gleiche Anzahl kleinster Theilchen in gleichen Raumtheilen von Gasen vorhanden sei, keineswegs unmittelbar aus den Volumgesetzen ableiten, ja man muss sagen, dass er auf den ersten Blick sich im Widerspruch mit diesem befindet. Dalton war dies nicht entgangen und schon in dem ersten Bande seines Werkes (S. 81) hatte er gegen jene Vorstellung folgende Erwägung geltend gemacht: „Es ist einleuchtend, dass die Anzahl der kleinsten Theilchen in einem bestimmten Gewicht oder Volumen des einen Gases nicht dieselbe wie in einem anderen Gase sei. Denn wenn man gleiche Maasse Stickgas und Sauerstoffgas mit einander mengte und es bewirken könnte, dass im Augenblicke der Berührung sie sich chemisch mit einander verbänden, so würden sie nahe 2 Maass Salpetergas (Stickoxyd, *gas nitreux* der französischen Chemiker) bilden, welche dasselbe Gewicht hätten, als die beiden ursprünglich mit einander vermischten Maasse zusammen; allein die Anzahl der kleinsten Theilchen könnte höchstens nur halb soviel als vor der Vereinigung betragen." Dieser Einwurf Dalton's ist völlig zutreffend und hebt die Theorie, so wie sie Gay-Lussac vorgelegt

[1]) Diese Seitenzahl bezieht sich auf die Uebersetzung von Dalton's „A New System of Chemical Philosophy", welche von Wolf unter dem Titel: „Ein neues System des chemischen Theiles der Naturwissenschaft", Bd. I, 1812, Bd. II, 1813 herausgegeben wurde.

[2]) Ebenda, Bd. II, S. 384.

hatte, aus den Angeln. Zudem hatte auch der letztere gefunden, dass in dem Stickoxyd „gar keine Zusammenziehung der Elemente vor sich gehe". Interpretiren wir diese Thatsache durch unsere Formelgleichungen, indem wir statt Molecüle — denn eben um die Aufstellung dieses Begriffes drehte sich die ganze Streitfrage — Atome setzen, so erhalten wir:

$$\underbrace{n\,N}_{\substack{\text{1 Vol. Stickstoff} \\ = n \text{ Atome N}}} + \underbrace{n\,O}_{\substack{\text{1 Vol. Sauerstoff} \\ = n \text{ Atome O}}} = \underbrace{n\,NO}_{\substack{\text{2 Vol. Stickoxyd} \\ = n \text{ Atome NO}}}$$

In 2 Vol. Stickoxyd konnte also nur jene Anzahl von Stickoxydatomen vorhanden sein, welche in 1 Vol. Stickstoff und Sauerstoff an Stickstoff- und Sauerstoffatomen vorausgesetzt werden. Dalton's Einwurf ist somit völlig berechtigt.

Es ist Avogadro gewesen, der den Begriff Molecül schuf, dadurch mit einem Schlage alle Schwierigkeiten beseitigte und so durch eine einzige Abhandlung einen Einfluss gewann, unter dem wir heute noch stehen. Avogadro's Absicht war, die bei der Vereinigung gasförmiger Körper beobachteten, aber sich gegenseitig widersprechenden Thatsachen aus einer Grundvorstellung abzuleiten, d. h. zu erklären. Den Widerspruch der Thatsachen können wir kurz also ausdrücken: Das eine Mal hatte sich ergeben, dass bei der Vereinigung der Gase nach Raumeinheiten das Product der gasförmigen Verbindung eine Condensation erlitten hatte, das andere Mal, dass das Volumen derselben gleich der Summe der Volumina ihrer gasförmigen Componenten sei; das letztere betraf das Stickoxyd. Avogadro unterschied *molécules constituantes* oder *intégrantes* und *molécules élémentaires*; erstere haben die Bedeutung unserer Molecüle, letztere die unserer Atome. Von diesen integrirenden Molecülen sei in gleichen Volumen aller Gase eine gleiche Anzahl anzunehmen. Nun biete sich aber betreffs der zusammengesetzten Körper eine Erwägung dar, welche sich mit dieser Annahme nicht vereinigen lasse. Wenn 1 Vol. des einen Gases sich mit zwei oder mehreren Volumen eines anderen Gases sich vereinige, so liesse sich erwarten, dass die entstehende Verbindung auch nur 1 Vol. einnehme. Dies finde aber in Wirklichkeit nicht statt. So betrage z. B. das Volum des Wasserdampfes, wie Gay-Lussac gezeigt habe, das Doppelte von dem des Sauerstoffs, welcher darin enthalten sei, oder, was auf dasselbe hinauslaufe, es sei gleich dem des darin enthaltenen Wasserstoffs, anstatt gleich dem Volum des Sauerstoffs. Man sieht, Avogadro greift mit sicherer Hand die bestehende Schwierigkeit heraus. Um sie nun zu beseitigen, supponirt er, dass die constituirenden Molecüle der einfachen Gase nicht identisch mit elementaren Molecülen, d. h. Atomen seien, sondern aus einer gewissen Anzahl solcher beständen, welche dann durch Anziehung zusammengehalten würden. Verbinden sich nun die Gase unter einander, so trete eine Theilung der constituirenden Molecüle ein: das Molecül des einen Gases verbinde sich mit der Hälfte, dem vierten Theil der in den constituirenden Molecülen des anderen Gases enthaltenen Elementarmolecüle (Atome).

Auf diese Weise erklärt Avogadro die „Verdoppelung" (*redoublement*) des einen Gases: es müssen mindestens immer 2 Vol. nach der Verbindung auftreten, weil die der Theilung unterliegenden constituirenden Molecüle mindestens 2 Elementaratome enthalten. Doch behauptet er keineswegs, dass die constituirenden Molecüle nur aus 2 Elementarmolecülen bestehen könnten, sondern hält es für möglich, dass sie auch 4, ja selbst 8 solcher enthielten, in welchen Fällen dann das Volumen der Verbindung = 4 oder = 8 sei. Auf jene Annahme einer Theilung der Molecüle in ihre Elementaratome legt Avogadro mit Recht den grössten Werth: *„D'ailleurs une autre considération*

paroît nous obliger d'admettre, dans quelques cas, le partage dont il s'agit; car comment porroit-on concevoir sans cela une veritable combinaison entre deux corps gazeux qui se réuniroient à volumes égaux, sans qu'il y eût condensation, ainsi que cela a lieu dans la formation du gaz nitreux?" — fragt er. Also gerade jene Thatsache, welche Dalton bestimmt hatte, Gay-Lussac's Ideen abzulehnen, erklärte Avogadro durch seine Vorstellungen.

Diese von Avogadro 1811 [1]) entwickelte Theorie fand aber damals so wenig Beachtung, dass Ampère einige Jahre später, 1814, eine ganz ähnliche Betrachtungsweise entwickelte, ohne auf erstere nur Bezug zu nehmen: er wurde erst auf sie aufmerksam gemacht, nachdem er seine Abhandlung verfasst hatte. Aber auch Ampère's berühmter Name verschaffte dieser Betrachtungsweise zunächst keine Anhänger. Dies ist aber keineswegs so unbegreiflich, wie man heute finden will. Die Chemiker der damaligen Zeit sahen eben ein, dass diese Auffassung sich nur auf gasförmige Elemente und Verbindungen anwenden lasse. Und wie viele kannte man denn damals? Wie viele waren genau studirt? Da war denn doch die Vorstellung von Atomen etwas ganz anderes: diese liess sich auf alle Elemente und Verbindungen ohne Unterschied übertragen. Zudem musste die Behauptung, dass ein Molecül in zwei, vier und selbst acht Partikelchen zerfallen könne, zunächst doch gar sehr arbiträr klingen. Wo war die Grenze der Theilbarkeit? Wie vertrug sich eine solche mit der Untheilbarkeit der Atome? Welche Beziehungen bestehen zwischen Molecülen und Atomen? Von diesen Fragen hatte Avogadro keine beantwortet. Kurz, die Theorie Avogadro's war eine geniale Anticipation und die Zeit zu ihrem vollen Verständniss war noch nicht gekommen. Es gehört zu den schönsten Verdiensten, welche Dumas, Laurent und Gerhardt, die drei Gründer der modernen Chemie, sich um die Entwickelung unserer theoretischen Vorstellungen erworben haben, dass sie den Werth der Avogadro'schen Theorie fühlten, immer wieder darauf zurückkamen und ihr nach und nach die allgemeine Beachtung gewannen. Insbesondere ist es Laurent gewesen, der die Elemente als chemische Verbindungen einfacher Radicale definirte, also das Molecül des freien Chlors durch Cl_2, des freien Sauerstoffs durch O_2 ausdrückte u. s. w. und der diese Auffassung auch auf die freien zusammengesetzten Radicale übertrug und z. B. das freie Cyan zuerst durch $(CN)_2$ symbolisirte. Leider aber hatten die drei genannten Chemiker die Gewohnheit, alles das, was sie entdeckt hatten, oder von anderen Franzosen entdeckt worden war und dem eine gewisse Wahrheit nicht abgesprochen werden konnte, für allein maassgebend hinzustellen, mit Hintansetzung aller anderen Vorstellungen, die eben so gut und in bestimmten Fällen sogar mehr berechtigt erschienen: sie verfielen in Uebertreibungen und dies setzt den Werth ihrer wissenschaftlichen Thätigkeit in den Augen der nüchtern Denkenden empfindlich herab. Was aber das Schlimmste ist: diese Gewohnheit ist auf alle diejenigen Chemiker übergegangen, welche dem französischen Dreigestirn sogar eine reformatorische Bedeutung beilegen. Die Zahl dieser ist, wie man weiss, heute bedenklich gross.

Und so ist denn auch in vielen modernen Lehrbüchern die Meinung ausgesprochen, dass nur das als Moleculargewicht anzusehen sei, welches durch die Dampfdichtebestimmung ermittelbar ist. Dies ist nun in Wirklichkeit eine crasse Uebertreibung des Werthes jener Theorie. Es würde sehr schlimm um die Zuverlässigkeit unserer Erkenntnisse, namentlich in der anorganischen Chemie, bestellt sein, wenn wir in den überaus vielen Fällen, auf welche jene

---

[1]) Journal de Physique, de Chimie par Delamétherie, T. LXXII, p. 58 bis 76.

nicht anwendbar ist, keine anderen, nicht weniger brauchbaren Mittel besässen, um das Moleculargewicht festzustellen. Dabei ist es freilich nicht ohne Humor, zu bemerken, dass dieselben Chemiker, welche in der allgemeinen Anerkennung der Avogadro'schen Theorie eine Reform der Wissenschaft erblicken wollen, dieselbe nicht einmal völlig verstanden haben. Wenigstens stehen die sogenannten graphischen Gleichungen, welche die Volumgesetze im Sinne der Avogadro'schen Theorie erklären sollen, ganz im Widerspruch mit dieser. Es ist meine Pflicht, dies noch aus einander zu setzen, damit Jeder völlig klar sieht.

Wir interpretiren unsere fünf Volumgesetze S. 424, 425 nach einander durch fünf entsprechende graphische Gleichungen.

1. Die Entstehung des Chlorwasserstoffgases aus Chlor und Wasserstoff wird graphisch durch die Gleichung

$$\boxed{\begin{matrix}H\\1\end{matrix}} + \boxed{\begin{matrix}Cl\\35{,}5\end{matrix}} \text{ geben } \boxed{\begin{matrix}HCl\\36{,}5\end{matrix}}$$

1 At. H = 1 Vol. + 1 At. Cl = 1 Vol. geben 1 Mol. HCl = 2 Vol.

interpretirt. Man sieht, dass die Volumeinheit = 1 Atom gesetzt und unter dem Bilde eines Quadrates angeschaut wird; die zwei Volumina sollen nun dadurch entstehen, dass die beiden Quadrate sich zu einem Rechtecke zusammenfügen. Dadurch erhalten wir aber keinen Einblick in die Natur des Vorganges: es wird nichts erklärt, sondern der Vorgang wird nur beschrieben. Darum handelt es sich aber hier nicht mehr. Allerdings schreitet auch in der Chemie die descriptive Methode voran, dann aber folgt die Deduction: es müssen Erklärungen gegeben werden: aus einem aufgestellten und deutlich definirten Principe müssen die darunter befassten Thatsachen als logische Folgerungen herausgezogen werden können, oder, anders ausgedrückt, was in der räumlich-zeitlichen Aufeinanderfolge der Erscheinungen wirklich, d. i. anschaulich beweisbar stattfindet, das muss aus der Theorie mit logischer Nothwendigkeit hervorgehen. Der Fehler, welcher hier gemacht worden ist, fliesst demnach aus einer falschen Auffassung der in der Chemie zu lösenden Aufgaben. Wir wollen darauf keinen allzu grossen Werth legen: die Structurchemiker sind offenbar zu viel im Laboratorium beschäftigt und haben noch keine Zeit gefunden, über die, freilich höchst schwierige, Frage nachzudenken: worin besteht das Wesen der wissenschaftlichen, *in specie* chemischen Erkenntniss?

Aber etwas mehr Gewicht wird darauf zu legen sein, dass jene Auffassung unvereinbar mit den Principien der Moleculartheorie ist. Die letztere statuirt ausdrücklich, dass die auf einander einwirkenden Elemente als Molecüle gedacht werden, dort aber werden sie als freie Atome vorausgesetzt; ferner, um die Entstehung der zwei Volumina zu erklären, wird vorausgesetzt, dass 1 Molecül den doppelten Raum einnehme wie 1 Atom. Wer in der Welt will diesen Satz beweisen? Wer hat Atome gesehen? wer beobachtet, wie sie sich zu Molecülen zusammenlegen? Indess wollen wir anerkennen, dass die Entstehung der zwei Volumina doch eine scheinbare Erklärung gefunden hat.

2. Die Entstehung des Wasserdampfes aus Sauerstoff und Wasserstoff wird durch die graphische Formel gedeutet:

$$\begin{matrix}\boxed{\begin{matrix}H\\1\end{matrix}}\\\boxed{\begin{matrix}H\\1\end{matrix}}\end{matrix} + \boxed{\begin{matrix}O\\16\end{matrix}} = \boxed{\begin{matrix}H_2O\\18\end{matrix}}$$

2 Vol. H = 2 At. + 1 Vol. O = 1 At. geben 2 Vol. = 1 Mol. Wasserdampf.

sind natürlich die Fehler genau dieselben wie vorhin, doch kommt weiterer hinzu, der beweist, dass die Theorie mit ihren Principien mal ausreicht: aus drei Volumen der Elemente entstehen zwei Volu- Verbindung. Woher kommt denn das? Das ist ein neuer Fall, auf uns die Theorie die Auskunft schuldig bleibt.

)ie Entstehung des Ammoniaks aus seinen Elementen wird durch die rläutert:

H 1				
H 1	+	N 14	=	H_3N 17
H 1				

3 Vol. H = 3 At. H + 1 Vol. = 1 At. N geben 2 Vol. Ammoniak.

ziehen sich, wie man sieht, 4 Vol. zu 2 Vol. zusammen: es ist ein all, den die Theorie nicht zu erklären vermag.

)ie Entstehung des Grubengases aus seinen Elementen wird gedeutet

H 1				
H 1	+	C 12	=	H_4C 16
H 1				
H 1				

4 Vol. = 4 At. H + 1 Vol. = 1 At. C geben 2 Vol. Methan.

treten 5 Vol. zu 2 Vol. zusammen; es ist der vierte Fall, den die unaufgeklärt lässt.

)ie Entstehung des Phosphorwasserstoffgases wird graphisch darge-

H 1				
H 1	+	P 31	=	H_3P 34
H 1				

3 At. H + $\frac{1}{2}$ Vol. = 1 At. P geben 2 Vol. Phosphorwasserstoffgas.

treten $3\frac{1}{2}$ Vol. zu 2 Vol. zusammen: es ist der fünfte Fall, den die nicht erklären kann. Ausserdem kommt noch eine Unbegreiflichkeit s jetzt schaute man das Atom unter dem Bilde eines Quadrates an, horatom wird aber durch die Hälfte eines solchen dargestellt! Warum t 1 Atom = 1 □, so ist 1 ◺ = $\frac{1}{2}$ Atom. Nur um nicht schliesslich Widerspruch mit der Atomtheorie zu gerathen, statuirt die Molecular- r Structurchemiker zur Abwechselung, dass das Atom auch als Dreieck kann.

Man sieht, die Moleculartheorie der Structurchemiker ist durchaus ver
schieden von der Avogadro's. Diese Theorie der Quadrate, der Recht- un
Dreiecke bedarf fünf verschiedener Vorstellungsweisen, um die fünf Volum
gesetze zu erklären; die Theorie Avogadro's, wie wir sie kennen geler
haben, leitet alle fünf aus einer Grundvorstellung widerspruchslos ab.

Dem genialen Experimentator A. W. Hofmann haben wir es zu verdan
ken, wenn es uns heute möglich ist, die verschiedenen Volumgesetze durcl
eben so einfache als präcise Vorlesungsexperimente zu demonstri
ren. Eine theoretische Ableitung dieser Gesetze versuchte nach Avogadr
zuerst wieder der deutsche Physiker Clausius in der eingangs erwähnten
Abhandlung. Und hier ist es ein geradezu wunderbares Zusammentreffen, dass
Clausius, obwohl von einer ganz anderen Seite den Gegenstand betrachtend
und durchaus unbekannt mit den Vorstellungen Avogadro's, doch in den-
selben Ideengang geräth, den 45 Jahre vor ihm dieser eingeschlagen hatte
Clausius wählte höchst merkwürdiger Weise gleichfalls das Stickoxyd, um
daran zu zeigen, dass zwischen Molecül und Atom eines Elementes unterschie
den werden müsse, er hebt ausdrücklich hervor, dass die jetzige Art der Che
miker, die volumetrischen Verbindungsweisen durch Gleichungen zu interpre
tiren, im Widerspruche mit der Moleculartheorie stehe, und deutet den richtige
Weg an. Einen Eindruck hat auch die Abhandlung von Clausiu
auf die modernen deutschen Chemiker nicht gemacht: sie schrei
ben nach wie vor ihre mit der Avogadro'schen Theorie unverträg
lichen Gleichungen und befinden sich bis zum heutigen Tage i
Unwissenheit darüber, dass gerade sie das wichtigste Verdiens
welches sich Avogadro, Laurent, Dumas und Gerhardt um di
Entwickelung unserer theoretischen Vorstellungen erworben ha
ten, nicht nach seiner wahren Bedeutung zu würdigen vermöge

ZWEITER THEIL.

METALLE.

Allgemeine Betrachtungen.

Die zweite Abtheilung der Elemente oder Grundstoffe umfasst die sogenannten Metalle. Wir haben zu den Metalloiden diejenigen Elemente gezählt, welchen die charakteristischen Merkmale der Metalle im Allgemeinen abgehen (s. S. 31); als solche aber haben wir bezeichnet den eigenthümlichen Glanz, Undurchsichtigkeit und die Fähigkeit, Wärme und Elektricität zu leiten. In der That ist man bei dem Mangel an gemeinsamen Charakteren genöthigt, die Definition der Metalloide negativ zu fassen, während die Metalle bei aller Verschiedenheit und Mannigfaltigkeit, welche sie sonst zeigen, doch so viel Uebereinstimmung besitzen, dass man bei ihnen von allgemeinen Charakteren sprechen kann. Doch ist zu bemerken, dass auch hier Uebergänge bestehen und einzelne Elemente, der Zwieschlächtigkeit ihrer Charaktere halber, ebenso gut zu den Metalloiden wie zu den Metallen gezählt werden können. So besitzen gewisse Verbindungen der Metalle der Chromgruppe, zu welcher Chrom, Wolfram, Molybdän und Uran gehören, eine grosse Aehnlichkeit in Bezug auf Zusammensetzung und chemischen Charakter mit gewissen Verbindungen des Schwefels, insbesondere der Schwefelsäure und ihrer Abkömmlinge. Die Metalle der Vanadgruppe bilden Säuren, welche der Salpetersäure, Arsensäure u. s. w. an die Seite gesetzt werden können. Zinn und die ihm ähnlichen Metalle verhalten sich in mancher Hinsicht ähnlich dem Kohlenstoff und Silicium. Wir machen somit auch hier die Wahrnehmung, dass unsere Trennung in Metalloide und Metalle nicht auf besonders tiefgreifende Unterschiede zurückgeführt werden kann, sondern mehr auf Gründen der Zweckmässigkeit beruht (s. S. 32).

Da eine übersichtliche Darstellung des allgemeinen Charakters und der Eigenschaften der Metalle, sowie ihrer wichtigeren Beziehungen gestatten wird, uns bei der Betrachtung der einzelnen Metalle viel kürzer zu fassen, und da auch dem Lernenden das Studium dieser Abschnitte dadurch wesentlich erleichtert wird, so wollen wir der Beschreibung der einzelnen Metalle und ihrer Verbindungen allgemeine Betrachtungen vorhergehen lassen.

Physikalische Eigenschaften der Metalle.

Eigenschaften der Metalle. Indem wir bei der Betrachtung der Eigenschaften der Metalle mit ihren sogenannten physikalischen beginnen, sind es vorzugsweise folgende, die eine ausführliche Erwähnung erfordern:

Glanz.

1. Alle Metalle zeigen im reinen Zustande einen eigenthümlichen spiegelnden Glanz, den sogenannten Metallglanz, wie ihn z. B. Silber, Gold und Quecksilber in ausgeprägtestem Grade darbieten. Dieser Glanz kommt mehr oder weniger allen Metallen ohne Ausnahme zu, doch nur dann, wenn sie compacte Massen bilden, während sie in feinvertheiltem, gepulvertem Zustande ihn nicht besitzen, sondern dann graue oder schwarze Pulver darstellen, die erst, wenn sie mit dem Polirstahl behandelt oder wenn sie zum Schmelzen erhitzt werden, diesen Glanz wieder annehmen. So ist das Silber im feinvertheilten Zustande ein unscheinbares schwarzgraues Pulver.

Verhalten gegen Wärme und Elektricität.

2. Alle Metalle sind gute Wärme- und Elektricitätsleiter, jedoch in sehr ungleichem Grade. So ist das Silber ein besserer Wärmeleiter als das Kupfer, dieses ein besserer als das Gold u. s. w.; die Wärmeleitungsfähigkeit des Silbers verhält sich zu der des Wismuths wie 1000 : 18. Ganz ähnlich verhalten sich die Metalle in Bezug auf ihre Elektricitätsleitungsfähigkeit. So ist auch in dieser Beziehung das Silber ein besserer Leiter als das Kupfer, dieses ein besserer als das Gold u. s. w. Auch hier ist der compacte Zustand der Metalle sehr wesentlich, sie leiten im feinvertheilten Zustande viel weniger.

Aggregatzustand.

3. Mit Ausnahme des Quecksilbers sind alle übrigen Metalle bei gewöhnlicher Temperatur starr, nur das Quecksilber ist flüssig. Sie sind im compacten Zustande weiss oder farblos, zuweilen ins Graue oder Blaue ziehend. Nur Gold, Kupfer, Calcium und Strontium haben bestimmte Farben. Viele Metalle kennt man im krystallisirten Zustande und wahrscheinlich sind alle unter gewissen Bedingungen krystallisationsfähig. Die meisten krystallisiren in Formen, welche dem regulären oder tesseralen Systeme angehören (Würfel, Octaëder) und nur wenige, z. B. Wismuth, in Rhomboëdern. Gold, Silber und Kupfer findet man natürlich krystallisirt. Auch dann, wenn die Krystalle keine ausgesprochene Krystallform besitzen, zeigen sie meist ein krystallinisches Gefüge, d. h. auf Bruch- und Schnittflächen ein grobkörniges Ansehen.

Undurchsichtigkeit.

4. Die Metalle besitzen die Eigenschaft der Undurchsichtigkeit in hohem Grade, und lassen selbst in Gestalt äusserst dünner Blättchen kein Licht durch; eine Ausnahme hiervon macht das Gold, welches als Blattgold, in Gestalt ausserordentlich feiner Blättchen, grünes Licht durchlässt.

Schmelzbarkeit.

5. Alle Metalle sind schmelzbar, d. h. nehmen unter gewissen Temperaturen flüssigen Aggregratzustand an. Diese Temperaturen aber sind bei den verschiedenen Metallen ausserordentlich verschieden. So

nimmt das Quecksilber, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, diesen Aggregatzustand schon bei einer Temperatur von — 39° an, während es unterhalb dieser Temperatur starr ist; es schmilzt sonach bei — 39°; Zinn dagegen schmilzt bei + 235°, Silber bei + 1000°, Gold bei + 1250°, und Platin kann nur durch die stärksten Hitzegrade geschmolzen werden.

Flüchtigkeit.

6. Einige Metalle können wir nicht allein flüssig, sondern auch gasförmig machen, indem wir sie auf die dazu nothwendige Temperatur bringen. Solche Metalle nennen wir flüchtig oder auch wohl destillirbar. Hierher gehören Quecksilber, Zink, Cadmium, Kalium u. a. Auch hier sind die Temperaturen, bei welchen die Verflüchtigung stattfindet, sehr verschieden.

Volumgewicht.

7. Ein hohes Volumgewicht wird unter Laien gewöhnlich als eine charakteristische Eigenschaft der Metalle betrachtet; allein ihr Volumgewicht ist ausserordentlich verschieden und manchmal sehr gering. So kennen wir Metalle, wie Kalium und Natrium, welche leichter als Wasser sind und andere, die nur ein wenig höheres Volumgewicht zeigen, während andererseits gewisse Metalle die schwersten aller bekannten Körper darstellen. So ist das Volumgewicht des Lithiums 0,59, das des Kaliums 0,86, das des Goldes dagegen 19,3 und jenes des Platins gar 21,5.

Härte.

8. Auch die Härte der Metalle ist sehr verschieden. Einige, wie Kalium, Blei, Zinn etc. sind so weich, dass sie mit dem Messer geschnitten werden können, ja Kalium und Natrium lassen sich sogar zwischen den Fingern kneten; andere dagegen besitzen einen bedeutenden Grad von Härte, doch sind es verhältnissmässig wenige, die einen sehr hohen Härtegrad zeigen.

Geschmeidigkeit etc.

9. Die Metalle sind theils geschmeidig und dehnbar, theils spröde und brüchig. Geschmeidig nennt man solche Metalle, welche unter starkem Drucke ihre Form bleibend verändern, ohne dass dadurch der Zusammenhang ihrer Massentheilchen aufgehoben wird, oder mit anderen Worten, welche sich unter dem Hammer oder der Walze zu Platten ausschlagen, dehnbar solche, die sich zu Drähten ausziehen lassen. Erstere Eigenschaft bezeichnet man wohl auch als Hämmerbarkeit, letztere als Ductilität. Beide Eigenschaften sind keineswegs immer in einem Metalle in gleichem Grade vereinigt; denn Stabeisen z. B., welches nur in mässig dünne Platten ausgeschlagen und ausgewalzt werden kann, und von allen hämmerbaren Metallen das am wenigsten hämmerbare ist, kann zu sehr dünnen Drähten ausgezogen werden, es gehört mit zu den ductilsten. Blei dagegen kann zu ausserordentlich dünnen Platten (Bleifolie) ausgeschlagen werden, während seine Ductilität sehr gering ist. Gold besitzt beide Eigenschaften in hohem Grade. Es kann zu so dünnen Plättchen ausgeschlagen werden, dass 62 qcm dann kaum mehr als 0,01 g wiegen, und andererseits kann 0,01 g Gold in einen 28 m langen Draht ausgezogen werden. — Spröde

und brüchig nennt man solche Metalle, welche unter Anwendung von Druck und Schlag in Stücke zerspringen, sich pulvern lassen, beim Biegen abbrechen u. dgl.

Festigkeit.

10. Unter Festigkeit der Metalle versteht man die Eigenschaft derselben, starken trennenden Kräften, ohne zu zerreissen, Widerstand zu leisten. Diese Eigenschaft ist bei den verschiedenen Metallen sehr verschieden, und auch bei einem und demselben je nach dem Grade seiner Reinheit und nach der Art seiner Bearbeitung. Die Festigkeit ist ganz besonders beim Eisen bedeutend. Ein Eisendraht von 2 mm Dicke zerreisst erst, wenn man ein Gewicht von 250 kg daranhängt, während ein ebenso dicker Bleidraht schon bei einer Belastung von 12 kg zerreist. Es verhält sich sonach die Festigkeit des Eisens zu der des Bleies wie 125 : 6.

Verhalten gegen Gase.

11. Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigen gewisse Metalle, wie Eisen, Nickel, Kupfer, Palladium, Platin, gegen Gase, namentlich Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas. Entweder im stark erhitzten Zustande, auch geschmolzen, oder unter gewissen Bedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur absorbiren sie nämlich diese Gase in grösserer oder geringerer Menge. Nach dem Erkalten geben sie dieselben entweder ab oder halten sie auch dann noch zurück. In eminentestem Grade besitzt diese Eigenschaft das Palladium. Ein ähnliches Verhalten gegen Sauerstoffgas zeigen Gold und Silber.

Unauflöslichkeit.

12. Eine sehr bemerkenswerthe Eigenschaft der Metalle ist es ferner, dass sie als solche nicht aufgelöst werden können. Während wir mehrere Metalloide, wie Schwefel, Phosphor, Jod, Brom u. s. w., auflösen können, und nach Verdunstung der Lösungsmittel das Metalloid mit seinen Eigenschaften zurückbleibt, giebt es kein Lösungsmittel für Metalle in diesem Sinne. Wenn ein Metall sich in Säuren, Alkalien u. dgl. auflöst, so findet immer eine Vereinigung desselben mit einem Bestandtheil des Lösungsmittels statt und in der Lösung ist ein Oxyd oder ein Salz, nicht aber mehr das Metall als solches enthalten.

Vorkommen.

Vorkommen der Metalle. Die Metalle sind in der organischen und anorganischen Natur ausserordentlich verbreitet, doch finden sie sich ihrer mächtigen Affinitäten halber verhältnissmässig selten unverbunden und dann ausschliesslich in der anorganischen Natur. Wenn ein Metall im reinen unverbundenen Zustande vorkommt, so wird dies als regulinisch oder gediegen bezeichnet. Gediegen findet sich z. B. Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Kupfer. Kommen die Metalle an andere Elemente gebunden vor, so nennt man sie vererzt. Erze im engeren Sinne nennt man die im Mineralreiche vorkommenden Metalloxyde, -Sulfide und -Arsenide. Die natürlich vorkommenden Metallverbindungen sind vorzugsweise: Oxyde, Sulfide, Chlormetalle und Salze. Gewisse Metallverbindungen sind Bestandtheile des pflanzlichen und thierischen Organismus.

Gewinnung. Da die Metalle nur selten gediegen vorkommen, sie aber ihre Anwendungen zu technischen Zwecken vorzüglich als solche finden, so ist es Aufgabe der Hüttenkunde oder Metallurgie, durch zweckmässig im Grossen geleitete chemische Processe sie aus ihren Erzen zu gewinnen und in mehr oder weniger reinem Zustande darzustellen. Die dabei in Anwendung kommenden Methoden richten sich nach der Natur des Erzes und des Metalls. Die als Oxyde vorkommenden Metalle werden in eigens construirten Oefen mit Kohle als Reductionsmittel geschmolzen, wobei die Kohle gleichzeitig als solches und als Feuerungsmaterial wirkt. Schwefelmetalle werden durch vorhergehendes Rösten oder Abschwefeln in Oxyde übergeführt und hierauf wie diese behandelt. Die Erze sind gewöhnlich in andere Gesteinsarten eingewachsen oder eingesprengt. Diese Gesteinsarten schmelzen bei den Hüttenprocessen ebenfalls und bilden dann die sogenannten Schlacken. Meist wird das Schmelzen und die Schlackenbildung durch absichtlich gemachte Zusätze, welche als Zuschläge bezeichnet werden, befördert und geregelt.

Gewinnung.

Valenz der Metalle. Dieselbe ist bei den verschiedenen Metallen eine ebenso verschiedene, wie die der Metalloide. So wie bei diesen beobachtet man auch bei ersteren für ein und dasselbe Metall eine wechselnde Werthigkeit. Um die Werthigkeit der Metalloide zu bestimmen, haben wir sowohl ihre Verbindungsweisen mit dem elektropositiven Wasserstoff als mit dem elektronegativen Sauerstoff und Chlor in das Auge gefasst (s. S. 338, 339 u. f.). Bei dieser Gelegenheit wurde auch hervorgehoben, dass von Seite der sogenannten modernen Chemiker die aus den Verbindungsformen der 16 Metalloide mit dem Wasserstoff erschlossene Valenz auch auf ihre Verbindungsweisen mit dem elektronegativen Sauerstoff, Chlor, ja mit allen übrigen Elementen übertragen, d. i. diese unter Zugrundelegung jener gedeutet wurden. Durch diese einseitige und unkritische Generalisation entstand das Dogma von der constanten Valenz und aus diesem erwuchs dann die phantastische Lehre von der Structur der Verbindungen. Nun wäre aber ein Versuch, die Valenz der Metalle aus ihren Wasserstoffverbindungen zu erschliessen, bislang fast völlig unausführbar; denn von den weitaus meisten Metallen sind gar keine Wasserstoffverbindungen bekannt und nur einige wenige Metalle existiren, welche Verbindungen mit dem Wasserstoff oder mit solchen Radicalen eingehen, die mit diesem gewisse Eigenschaften gemeinsam haben. Durch diese Sachlage wird aber die Werthlosigkeit und Unhaltbarkeit jenes Dogmas aufs Neue dargethan. Denn wenn es einen wirklichen, d. i. durch Thatsachen begründbaren Sinn haben soll, die Verbindungen mit dem Wasserstoff als oberste und ausschliessliche Einheit bei der Beurtheilung und Feststellung der Verbindungsweisen mit allen übrigen Elementen zu Grunde zu legen, so müsste vor allen Dingen erst gezeigt werden können, dass der Wasserstoff dasjenige Element ist, welches sich vor allen anderen durch seine grosse Verbindungsfähigkeit auszeichnet. Diese ist aber bei

Valenz.

jenen, etwa 48 Elementen, die wir Metalle nennen, so gering, dass man mit viel grösserem Rechte behaupten könnte, nur die 16 als Metalloide bezeichneten Elemente verbänden sich mit dem Wasserstoff und diese Fähigkeit mangele den 48 Metallen mehr oder minder. Das allein richtige Verfahren dürfte aber das sein, die hier obwaltenden Beziehungen ohne jedwede Voreingenommenheit nach der einen oder der anderen Seite hin darzulegen.

Die Valenz der Metalle in Bezug auf den elektropositiven Wasserstoff und analoge Radicale. Ob die bereits unter 11. erwähnte Fähigkeit einiger Metalle, Wasserstoff zu absorbiren, als eine physikalische, etwa auf Adhäsion beruhende oder als eine chemische Eigenschaft aufgefasst werden müsse, etwa indem der Wasserstoff mit den Metallen in den elektrochemischen Gegensatz trete und in den betreffenden Verbindungen als elektronegatives Element fungire, wie dies nach der von Berzelius aufgestellten Spannungsreihe (s. S. 338) der Fall wäre, darüber können wir zur Zeit ein hinlänglich begründbares Urtheil nicht fällen. Zu Gunsten der letzteren Annahme spricht das schon S. 63 eingehender erörterte Verhalten des Palladiums zum Wasserstoff. Auch Kalium und Natrium vereinigen sich mit dem Wasserstoffe und bilden Verbindungen, in welchen auf 2 Atome Metall 1 Atom Wasserstoff enthalten ist. Ferner sind von manchen Metallen Verbindungen mit gewissen Alkoholradicalen bekannt; so bildet das Blei mit dem Radical Methyl: CH_3, das Tetramethylblei, $Pb(CH_3)_4$, das Zink mit ebendemselben das Dimethylzink: $Zn(CH_3)_2$, das Quecksilber das Dimethylquecksilber: $Hg(CH_3)_2$, das Zinn das Tetramethylzinn: $Sn(CH_3)_4$, das Aluminium das Trimethylaluminium: $Al(CH_3)_3$, u. s. w. Da das Radical Methyl einwerthig ist, so fungirt das Blei in seiner Verbindung mit ihm als ein vierwerthiges ($\overset{IV}{Pb}$), das Zink und das Quecksilber als ein zweiwerthiges ($\overset{II}{Zn}$, $\overset{II}{Hg}$), das Aluminium als ein dreiwerthiges ($\overset{III}{Al}$) und das Zinn wiederum als vierwerthiges Element ($\overset{IV}{Sn}$). Da ferner das Methyl in allen seinen übrigen Verbindungen, die aber in der organischen Chemie abgehandelt werden, die Rolle von 1 At. Wasserstoff spielt, so dürfte man die Möglichkeit, dass genannte Metalle auch mit dem Wasserstoffe analog constituirte Verbindungen eingehen, wenigstens dem Principe nach zugestehen. Und diese Folgerung dürfte auch dann berechtigt erscheinen, wenn später festgestellt werden könnte, dass das Entstehen und Beharren solcher Verbindungen aus Gründen, die wir jetzt noch nicht angeben können, unmöglich ist. Bis jetzt müssen wir aber betonen, dass nur sehr wenige Verbindungen der Metalle mit Wasserstoff bekannt sind.

Valenz in Bezug auf elektronegative Elemente.

Valenz der Metalle in Bezug auf elektronegative Elemente. In dieser Hinsicht offenbart sich eine ziemliche Mannigfaltigkeit der Verbindungsweisen der Metalle; sie ist jedoch im Durchschnitte keineswegs so gross wie bei den Metalloiden und bei einigen Gruppen

herrscht sogar eine auffallende Beständigkeit der abgeleiteten Werthe vor. So sind fast nur *einwerthig* die Glieder der Alkalimetalle gegenüber dem Sauerstoff:

$\overset{I}{Na}_2\overset{II}{O}$	$\overset{I}{K}_2\overset{II}{O}$	$\overset{I}{Li}_2\overset{II}{O}$	$\overset{I}{Cs}_2\overset{II}{O}$	$\overset{I}{Rb}_2\overset{II}{O}$
Natriumoxyd	Kaliumoxyd	Lithiumoxyd	Caesiumoxyd	Rubidiumoxyd;

ebenso gegenüber dem Chlor:

$$\overset{I}{Na}\overset{I}{Cl} \quad \overset{I}{K}\overset{I}{Cl} \quad \overset{I}{Li}\overset{I}{Cl} \quad \overset{I}{Cs}\overset{I}{Cl} \quad \overset{I}{Rb}\overset{I}{Cl}$$

Fast nur *zweiwerthig* gegenüber denselben Elementen sind 1) die Metalle der alkalischen Erden: Calcium, Strontium, Baryum:

$$\overset{II}{Ca}\overset{II}{O} \quad \overset{II}{Sr}\overset{II}{O} \quad \overset{II}{Ba}\overset{II}{O} \quad \overset{II}{Ca}\overset{I}{Cl}_2 \quad \overset{II}{Sr}\overset{I}{Cl}_2 \quad \overset{II}{Ba}\overset{I}{Cl}_2;$$

2) die Metalle der Magnesiumgruppe: Magnesium, Beryllium, Zink und Cadmium:

$$\overset{II}{Mg}\overset{II}{O} \quad \overset{II}{Be}\overset{II}{O} \quad \overset{II}{Zn}\overset{II}{O} \quad \overset{II}{Cd}\overset{II}{O} \quad \overset{II}{Mg}\overset{I}{Cl}_2 \quad \overset{II}{Be}\overset{I}{Cl}_2 \quad \overset{II}{Zn}\overset{I}{Cl}_2 \quad \overset{II}{Cd}\overset{I}{Cl}_2.$$

Nur *einwerthig* gegenüber Chlor und Sauerstoff ist in der Silbergruppe das Silber: $\overset{I}{Ag}_2\overset{II}{O}$, $\overset{I}{Ag}\overset{I}{Cl}$; *ein- und zweiwerthig* dagegen das Kupfer und Quecksilber, ersteres im Kupfer- und Quecksilberoxydul und den entsprechenden Chlorüren: $\overset{I}{Cu}_2\overset{II}{O}$, $\overset{I}{Cu}\overset{I}{Cl}$, $\overset{I}{Hg}_2\overset{II}{O}$, $\overset{I}{Hg}\overset{I}{Cl}$, letzteres in den Oxyden und Chloriden: $\overset{II}{Cu}\overset{II}{O}$, $\overset{II}{Cu}\overset{I}{Cl}_2$, $\overset{II}{Hg}\overset{II}{O}$, $\overset{II}{Hg}\overset{I}{Cl}_2$.

Nur *dreiwerthig* sind Aluminium und Indium: $\overset{III}{Al}\overset{I}{Cl}_3$, $\overset{III}{Al}_2\overset{II}{O}_3$; meist dreiwerthig die Metalle der Cerit- und Gadolinitgruppe.

Vierwerthig sind: Zirconium, Thorium, Titan: $\overset{IV}{Zr}\overset{II}{O}_2$, $\overset{IV}{Th}\overset{II}{O}_2$, $\overset{IV}{Ti}\overset{II}{O}_2$, $\overset{IV}{Zr}Cl_4$, $\overset{IV}{Ti}Cl_4$. *Zweiwerthig* ist das Zinn in seinem Oxydul und dem Chlorür: $\overset{II}{Sn}\overset{II}{O}$, $\overset{II}{Sn}\overset{I}{Cl}_2$; *vierwerthig* in seinem Oxyd und Chlorid: $\overset{IV}{Sn}\overset{II}{O}_2$, $\overset{IV}{Sn}\overset{II}{Cl}_4$.

Einwerthig verhalten sich Thallium und Gold in ihrem Oxydul und Chlorür: $\overset{I}{Tl}_2\overset{II}{O}$, $\overset{I}{Tl}\overset{I}{Cl}$, $\overset{I}{Au}_2\overset{II}{O}$, $\overset{I}{Au}\overset{I}{Cl}$, *dreiwerthig* in den Oxyden und Chloriden: $\overset{III}{Tl}_2\overset{II}{O}_3$, $\overset{III}{Tl}Cl_3$, $\overset{III}{Au}_2\overset{II}{O}_3$, $\overset{III}{Au}\overset{I}{Cl}_3$.

Zweiwerthig sind Nickel und Kobalt im Oxydul und Chlorür: $\overset{II}{Ni}\overset{II}{O}$, $\overset{II}{Co}\overset{II}{O}$, $\overset{II}{Ni}\overset{I}{Cl}_2$, $\overset{II}{Co}\overset{I}{Cl}_2$, dreiwerthig im Oxyd: $\overset{III}{Ni}_2O_3$, $\overset{III}{Co}_2O_3$.

Zweiwerthig ist das Platin in seinem Oxydul und Chlorür, *vierwerthig* in seinem Oxyd und Chlorid: $\overset{II}{Pt}\overset{II}{O}$, $\overset{II}{Pt}\overset{I}{Cl}_2$, $\overset{IV}{Pt}\overset{II}{O}_2$, $\overset{IV}{Pt}Cl_4$. Dieselben Verhältnisse herrschen bei den übrigen Platinmetallen, dem Palladium, Iridium, Osmium, Ruthenium und Rhodium vor. Auch das Blei, welches einer ganz anderen Gruppe angehört, ist zwei- und vierwerthig: $\overset{II}{Pb}\overset{II}{O}$, $\overset{IV}{Pb}\overset{II}{O}_2$.

Drei- und fünfwerthig sind Wismuth und Vanad, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:

$\overset{III}{Bi_2}\overset{II}{O_3}$	$\overset{V}{Bi_2}\overset{II}{O_5}$	$\overset{III}{V_2}\overset{II}{O_3}$	$\overset{V}{V_2}\overset{II}{O_5}$
Wismuthoxyd	Wismuthsäureanhydrid	Vanadtrioxyd	Vanadpentoxyd.

Analoge Verbindungen bilden Tantal und Niob.

Vierwerthig ist das Uran im Oxydul: $\overset{IV}{U}\overset{II}{O_2}$, sechswerthig im Oxyd: $\overset{VI}{U}O_3$.

Zweiwerthig sind Eisen, Chrom und Molybdän in ihren Oxydulen: $\overset{II}{Fe}\overset{II}{O}$, $\overset{II}{Cr}\overset{II}{O}$, $\overset{II}{Mo}\overset{II}{O}$, $\overset{II}{Fe}\overset{II}{Cl_2}$; drei- und sechswerthig in ihren mittleren und höchsten Oxydationsstufen, wie folgende Formeln darthun:

$\overset{III}{Fe_2}\overset{II}{O_3}$	$\overset{III}{Cr_2}\overset{II}{O_3}$	$\overset{VI}{Fe}\overset{II}{O_3}$	$\overset{VI}{Mo}\overset{II}{O_3}$	$\overset{VI}{Wo}O_3$	$\overset{VI}{Cr}O_3$
Eisenoxyd	Chromoxyd	Eisen-	Molybdän-	Wolfram- u.	Chrom- .
			säureanhydrid.		

Die grösste Mannigfaltigkeit weist das Mangan auf, welches als zwei-, drei-, vier-, sechs- und siebenwerthiges Element fungiren kann.

Theorie der Säuren, Basen und Salze. Nomenclatur.

Säuren, Basen und Salze sind in vieler Hinsicht Wechselbegriffe. So kann man den Begriff Säure nicht feststellen, ohne Bezug zu nehmen auf diejenigen Verbindungen, welche daraus entstehen; und ebenso lässt sich der Begriff Base nicht in seinem ganzen Umfange erörtern, wenn man von denjenigen Verbindungen absehen wollte, welche den Basen sich geradezu entgegengesetzt verhalten. Dass man von dem Producte der Verbindung zwischen Base und Säure, den Salzen, nicht wohl handeln kann, ohne auf diese beiden Bestandtheile zurückzugehen, folgt von selbst. Ausserdem können gewisse Verbindungen sowohl die Rolle einer Base als einer Säure spielen und dies hängt ganz davon ab, ob sie mit stark elektronegativen oder stark elektropositiven Verbindungen in Wechselwirkung treten. Aus diesen Gründen kann die allgemeine Theorie der Säuren erst jetzt dargelegt werden, wo wir im Begriffe sind, jene Verbindungen kennen zu lernen, welche in directem Gegensatze zu den Säuren stehen und welche wir als Basen bezeichnen. Die Sauerstoffverbindungen der Metalloide haben vorwiegend einen sauren oder elektronegativen, die Sauerstoffverbindungen der Metalle einen vorwiegend basischen oder elektropositiven Charakter; und Metalle sind es, welche uns in diesem Theile ausschliesslich beschäftigen.

Säuren.

Säuren. Die allgemeinste Definition der Säuren ist folgende: Säuren sind elektronegative Verbindungen, deren elektropositiver Wasserstoff durch elektropositive Radicale, einfache oder zusammengesetzte,

reten werden kann. Da schon verschiedene Male darauf hingewiesen len ist, dass auch Säuren (Säureanhydride) existiren, welche keinen serstoff enthalten und doch Salze bilden, so wollen wir über das ı Schematische und deshalb Unzureichende dieser Begriffsbestimmung reggehen und zunächst das Allgemeine und Zutreffende hervorheben. mfalls besitzt dieselbe den Vorzug, dass sie auf die drei, nunmehr zu rscheidenden Gruppen von Säuren anwendbar ist. Der Wasserstoff Säuren kann nämlich in zwei verschiedenen Weisen mit dem elektro- ıtiven Radical in Verbindung stehen: entweder ist er unmittelbar mit elektronegativen Radical verbunden oder unter Vermittelung eines en Elementes, welches copulirend oder amphoter wirkt. Erstere ren heissen wir **Haloidsäuren** und dahin gehören die Wasserstoff- indungen der halogenen Elemente und der ihnen analogen zusammen- tzten Radicale (z. B. Cyan). Bei der zweiten Verbindungsweise sind i Fälle zu unterscheiden: entweder ist das elektronegative Radical rstoffhaltig und dann ist das copulirende Element gleichfalls Sauer- oder das elektronegative Radical ist schwefelhaltig und dann ist copulirende Element gleichfalls Schwefel. Die Säuren mit sauerstoff- igem Radical bezeichnen wir als Sauerstoff- oder Oxysäuren, die mit wefelhaltigem Radical als Sulfosäuren.

Demnach haben wir drei Gruppen von Säuren: **Haloid-**, **Oxy-** und **fosäuren**, die, abgesehen von ihrer sonstigen Verschiedenheit, das ıeinsam haben, dass sie elektropositive Wasserstoffatome enthalten, die der Salzbildung durch Radicale (Metalle oder metallähnliche Ver- lungen), deren elektropositiver Charakter stärker ausgeprägt ist, ver- en werden. In Folge dieser Vertretung entsteht ein Product, in chem der saure Charakter ganz oder theilweise aufgehoben, oder ches, wie man sagt, **neutral** ist; denn auch der basische oder elektro- itive Charakter, den das eingetretene Radical vor seinem Eintritte ıss, ist nach demselben verschwunden.

Ein- und mehrbasische Säuren.

In diesen drei Gruppen von Säuren können nun einbasische und rbasische Säuren vorkommen. Wir nennen eine Säure **einbasisch**, n sie ein-, **mehrbasisch**, wenn sie **mehr als ein Wasserstoff-** m enthält, welches bei der Salzbildung durch elektropositivere Radi- ersetzt werden kann. Näher bezeichnet man mehrbasische Säuren ch Angabe ihrer basischen Wasserstoffatome; man versteht also, dass -, **zwei-**, **drei**basische etc. Säuren solche sind, die **ein**, **zwei**, **drei** etc. retbare Wasserstoffatome enthalten. Dasselbe besagen die in anderen rbüchern vorkommenden und in mancher Hinsicht sehr bequemen eichnungen, wie mono-, di-, tri-, tetra-, oder allgemein, polyhydrische ren. Die Salpetersäure, HNO_3, ist eine einbasische oder mono- rische, die Schwefelsäure, H_2SO_4, eine zweibasische oder dihydrische, gewöhnliche Phosphorsäure, H_3PO_4, eine dreibasische oder trihydri- , die Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7$, eine vierbasische oder tetrahydri- Säure u. s. f.

Constitution der Säuren.

Um die Constitution der Säuren zu deuten, bedienen wir uns 1) der Daten, welche aus der Analyse und dem Studium ihrer Salze und übrigen Verbindungen (Derivate) geschöpft sind; 2) der Principien der Valenzlehre, 3) der der elektrochemischen Theorie. Durch die Erforschung der Salze und der sonstigen Abkömmlinge einer Säure erfahren wir, ob diese eine einbasische oder eine mehrbasische und wie gross in letzterem Falle ihre Basicität ist. Gemäss den Principien der Valenzlehre nehmen wir als Haupt- oder Mittelpunkt dasjenige Element an, dem gegenüber den anderen Elementen die grösste Anzahl von chemischen Anziehungseinheiten oder Valenzen beizulegen ist. Welches Element dies sei, ist schon in dem Namen der Säure ausgedrückt. Denn es ist durch sich selbst klar, dass in der Schwefelsäure der Schwefel, in der Kohlensäure der Kohlenstoff, in der Phosphorsäure der Phosphor es sei, welcher den Species-Charakter der Säure bedinge; oder, näher bezeichnet, wir sehen es als eine Folge der Sechswerthigkeit des Schwefels, der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs und der Fünfwerthigkeit des Phosphors an, dass in der Schwefelsäure zwei Sauerstoffatome intra- und zwei extraradical sind, in der Kohlensäure und Phosphorsäure dagegen nur eines dem Säureradicale angehören, während die zwei, beziehentlich drei anderen ausserhalb des Radicals stehen und noch mit Wasserstoff verbunden sind. Endlich auf Grund der elektrochemischen Theorie nehmen wir in jeder Säure einen elektronegativen und elektropositiven Bestandtheil an. Der elektronegative Bestandtheil ist bei den Haloidsäuren ein einfaches oder zusammengesetztes, dann aber sauerstofffreies Radical, wie Cl, Br, J, F oder Cy (Cyan), bei den Sauerstoffsäuren ein sauerstoffhaltiges, bei den Sulfosäuren ein schwefelhaltiges zusammengesetztes Radical. In dem ersten Falle denken wir uns den Wasserstoff immer unmittelbar mit dem elektronegativen Radical verbunden, in dem zweiten unter Vermittelung von je einem Atom Sauerstoff, in dem dritten von je einem Atom Schwefel.

Demnach wird die Constitution der Chlor-, Jod-, Brom- und Fluorwasserstoffsäure durch die Formeln

$$\overset{+}{H}\overset{\overset{-}{I}}{Cl}, \qquad \overset{+}{H}\overset{\overset{-}{I}}{Br}, \qquad \overset{+}{H}\overset{\overset{-}{I}}{J}, \qquad \overset{+}{H}\overset{\overset{-}{I}}{Fl},$$

die der Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure durch

$$\overset{+}{H}O\overset{\overset{V}{-}}{NO_2}, \qquad \left.\begin{matrix}\overset{+}{H}O\\ \overset{+}{H}O\end{matrix}\right\}\overset{\overset{VI}{-}}{SO_2}, \qquad \left.\begin{matrix}\overset{+}{H}O\\ \overset{+}{H}O\\ \overset{+}{H}O\end{matrix}\right\}\overset{\overset{V}{-}}{PO},$$

die der Sulfocarbon- und Sulfoantimonsäure durch

$$\left.\begin{matrix}\overset{+}{H}S \\ \overset{+}{H}S\end{matrix}\right\} \overset{IV}{\overline{C}S}, \qquad \left.\begin{matrix}\overset{+}{H}S \\ \overset{+}{H}S \\ \overset{+}{H}S\end{matrix}\right\} \overset{V}{\overline{Sb}S}$$

gedeutet. Bezüglich der Sulfosäuren muss bemerkt werden, dass die Deutung ihrer Constitution lediglich auf der Analogie ihrer Salze mit gewissen Sauerstoffsalzen beruht. So zerfällt die Sulfoantimonsäure, wenn man versucht, sie mittelst Salzsäure aus dem sulfoantimonsauren Natrium abzuscheiden, augenblicklich in Schwefelwasserstoff und Sulfoantimonsäureanhydrid:

$$\left.\begin{matrix}Na\,S \\ Na\,S \\ Na\,S\end{matrix}\right\} Sb\,S + 3\,HCl = 3\,NaCl + \left.\begin{matrix}H\,S \\ H\,S \\ H\,S\end{matrix}\right\} \overset{V}{Sb}\,S,$$

$$2\left.\begin{matrix}H\,S \\ H\,S \\ H\,S\end{matrix}\right\} \overset{V}{Sb}\,S = 3\,H_2S + \overset{V}{Sb_2}\,S_5.$$

Aehnlich verhält es sich mit der Sulfokohlensäure (s. S. 403).

Basen. Die allgemeinste Definition für Basen ist: Basen sind elektropositive Elemente oder Verbindungen, welche, mit Säuren in Wechselwirkung tretend, den Wasserstoff derselben ersetzen können, wodurch eine Verbindung entsteht, welche weder einen elektropositiven noch elektronegativen Charakter besitzt, also neutral ist. Im Sinne dieser Definition ist z. B. eine Basis: 1) das Zink; denn:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2\,H,$$

2) das Zinkoxyd, ZnO; denn:

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O,$$

3) das Zinkhydroxyd oder Zinkoxydhydrat, $Zn\begin{cases}OH \\ OH\end{cases}$; denn:

$$Zn(OH)_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2\,H_2O.$$

Dass in dem ersten Falle zwei Atome Wasserstoff, in dem zweiten ein, in dem dritten zwei Molecüle Wasser frei werden, berührt unsere Definition nicht, denn dieselbe hat zunächst nur die Beziehungen darzulegen, welche zwischen Basis und Säure und dem Producte beider, dem Salze, bestehen. Gemäss dieser Auffassung sind somit alle Metalle als Basen anzusehen. Denn der Charakter einer Basis liegt hauptsächlich in der elektropositiven Beschaffenheit des Radicals, während die Verbindungsweise, in welcher es auftritt, nur auf die grössere oder geringere Reactionsfähigkeit von Einfluss ist. Ein weiterer Vorzug dieser Begriffsbestimmung besteht darin, dass alle Salze unter einem gleichartigen Gesichtspunkte aufgefasst und somit abgeleitet werden: man kann nämlich die Salze als Säuren definiren, deren elektropositive Wasserstoffatome durch elektropositive Metallatome ersetzt sind. Das Zutreffende dieser Defini-

tion ergiebt sich, wenn wir die empirischen Formeln der verschiedenen Säuren und ihrer Salze neben einander stellen:

$\overset{+}{H}\overset{-}{Cl}$,	Chlorwasserstoff,	$\overset{+}{H}\overset{-}{NO_3}$,	Salpetersäure,
$\overset{+}{Na}\overset{-}{Cl}$,	Chlornatrium,	$\overset{+}{K}\overset{-}{NO_3}$,	Kaliumnitrat,
$\overset{+}{H_2}\overset{-}{CO_3}$,	Kohlensäure,	$\overset{+}{H_3}\overset{-}{PO_4}$,	Trihydrophosphorsäure,
$\overset{+}{K_2}\overset{-}{CO_3}$,	Kaliumcarbonat,	$\overset{+}{Na_3}\overset{-}{PO_4}$,	Trinatriumphosphat,
$\overset{+}{H_2}\overset{-}{CS_3}$,	Sulfokohlensäure,	$\overset{+}{H_3}\overset{-}{SbS_4}$,	Sulfoantimonsäure,
$\overset{+}{K_2}\overset{-}{CS_3}$,	Kaliumsulfocarbonat,	$\overset{+}{Na_3}\overset{-}{SbS_4}$,	sulfoantimons. Natrium.

Man sieht, dass die Definition zu Beziehungen führt, welche sich in schematischer Hinsicht durch ihre Einfachheit und Uebersichtlichkeit auszeichnen. Indess stehen diesem Vorzuge auch gewisse und nicht unbeträchtliche Nachtheile zur Seite: 1. Gewisse Säurehydrate sind gar nicht existenzfähig und müssen supponirt werden, so die Kohlensäure, Sulfokohlensäure, Sulfoantimonsäure und andere. 2. Gewisse Metalle sind als solche nicht fähig, den Wasserstoff der Oxysäure unmittelbar zu ersetzen, sie müssen erst oxydirt werden; solche Metalle sind insbesondere das Kupfer (vergl. S. 176, 181), Wismuth, Zinn, Silber u. s. w. In dieser Hinsicht besteht überhaupt eine unzweifelhafte Analogie nur zwischen den einfachen elektropositiven Radicalen, den Metallen, und zwischen den einfachen elektronegativen Radicalen oder halogenen Elementen, mit welchen sich jene auch direct und unter Feuererscheinung verbinden. 3. Keine wirkliche Analogie aber besteht zwischen dem Metalle des Oxysalzes und dem Wasserstoff der Oxysäure als solchen: denn das Metall ist nicht als Metall in dem Salze und der Wasserstoff nicht als Wasserstoff in der Oxysäure enthalten, von beiden ist vielmehr anzunehmen, — für die Oxysäuren ist dies schon in ihren oben angeführten rationellen Formeln ausgedrückt, für die entsprechenden Salze werden wir es sofort einsehen — dass sie als sauerstoffhaltige elektropositive Radicale darin enthalten sind: der Wasserstoff als Hydroxyl und dem entsprechend das Metall als Metalloxyl. 4. Ganz dasselbe gilt von den Sulfosalzen, in denen gleichfalls kein Metall, sondern, wenn wir eine neue Benennung nicht scheuen, ein Metallsulfyl anzunehmen ist.

Aus alle dem folgt, dass hier unterschieden werden muss und die Deutung der Constitution der Salze nicht im stricten Sinne des obigen Schemas geschehen darf. Die Unterscheidung ist folgende: den elektropositiven metallischen oder metallähnlichen Radicalen sind entgegenzusetzen die elektronegativen halogenen Radicale, den sogenannten Metalloxyden die Säureanhydride, wie schon S. 89 geschah, den Metalloxydhydraten die Säurehydrate. Diese Metalloxydhydrate sind es nun auch, die wir als Basen im engeren Sinne des Wortes betrachten und sie zeichnen sich auch, ganz analog den Säurehydraten, durch die grösste

Reactionsfähigkeit aus: sie besitzen allein die sogenannte basische oder alkalische Reaction und bräunen Curcumapapier, gleichwie die Säurehydrate die saure, indem diese das blaue Lackmuspapier röthen (vgl. S. 12).

Basen.

Diese Basen nun definiren wir also: *Basen sind elektropositive Verbindungen, deren elektronegative Wasserstoffatome bei der Salzbildung durch elektronegative Säureradicale ersetzt werden können. Enthält eine Basis ein solches vertretbares Wasserstoffatom, so ist sie einsäurig, enthält sie zwei, so ist sie zweisäurig, enthält sie drei, so ist sie dreisäurig.* Drücken wir gemäss dieser Definition die rationelle Zusammensetzung der Basen aus, so wird durch die rationelle Formel von:

$$\underbrace{\overset{+}{\overset{I}{Na}}\,\overset{-}{OH},}_{\text{Natronhydrat oder Natriumhydroxyd}}$$ die Zusammensetzung und elektrochemische Function der einsäurigen,

$$\underbrace{\overset{+}{\overset{II}{Ca}}\left\{\begin{matrix}O\overset{-}{H}\\O\overset{-}{H}\end{matrix}\right.}_{\text{Kalkhydrat oder Calciumhydroxyd}}$$ der zweisäurigen,

$$\underbrace{\overset{+}{\overset{III}{Fe}}\left\{\begin{matrix}O\overset{-}{H}\\O\overset{-}{H}\\O\overset{-}{H}\end{matrix}\right.}_{\text{Eisenoxydhydrat oder Ferrihydroxyd}}$$ der dreisäurigen Basen veranschaulicht.

Den einsäurigen Basen sind äquivalent die einbasischen Säuren, den zweisäurigen die zweibasischen, den dreisäurigen die dreibasischen etc.

Vergleichen wir nun die Definitionen, welche wir oben für Säuren im Allgemeinen und welche wir soeben für Basen aufgestellt haben, unter einander und suchen wir von ihnen aus zur Begriffsbestimmung der Salze zu gelangen, so ergeben sich zwei Ausgangspunkte: man kann das Salz 1) ausgehend von der Säure und 2) ausgehend von der Basis definiren.

Erstere Definition ist uns bereits geläufig, sie lautet: *Salze sind Säuren, deren elektropositive Wasserstoffatome durch elektropositive Metallatome ersetzt sind.* Letztere lautet: *Salze sind Basen, deren elektronegative Wasserstoffatome durch elektronegative Säureradicale ersetzt sind.* Man sieht, beide Definitionen stehen in einem reciproken Verhältniss und dies entspricht auch der Natur von Wechselbegriffen.

Stellen wir, von der ersten Definition ausgehend, den *empirischen* Formeln der Salze die *empirischen Formeln* ihrer entsprechenden

Säuren gegenüber, so erhalten wir die uns schon bekannten Beziehungen:

$\underbrace{HNO_3}_{\text{Salpetersäure}}$	$\underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}}$	$\underbrace{H_3PO_4}_{\text{Phosphorsäure}}$
$\underbrace{KNO_3}_{\text{Kaliumnitrat}}$	$\underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Dinatriumsulfat}}$	$\underbrace{Na_3PO_4}_{\text{Trinatriumphosphat.}}$

Gehen wir aber von der zweiten Definition aus und denken wir uns die Salze aus ihren Basen entstanden, so erhalten wir folgende Formeln:

$$\underbrace{\overset{+}{\overset{\text{I}}{Na}}\,O\,\overset{-}{H}}_{\text{Natronhydrat}} \qquad \underbrace{\overset{+}{\overset{\text{I}}{Na}}\,O\,\overset{-}{\overset{\text{V}}{N}}O_2}_{\text{Salpetersaures Natron}}$$

$$\underbrace{\overset{+}{\overset{\text{II}}{Ca}}\left\{\begin{matrix}O\overset{-}{H}\\O\overset{-}{H}\end{matrix}\right.}_{\text{Kalkhydrat}} \qquad \underbrace{\overset{+}{\overset{\text{II}}{Ca}}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\overset{-}{\overset{\text{VI}}{S}}O_2}_{\text{Schwefelsaurer Kalk}}$$

$$\underbrace{\overset{+}{\overset{\text{III}}{Fe}}\left\{\begin{matrix}O\overset{-}{H}\\O\overset{-}{H}\\O\overset{-}{H}\end{matrix}\right.}_{\text{Eisenoxydhydrat}} \qquad \underbrace{\overset{+}{\overset{\text{III}}{Fe}}\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right.\overset{-}{\overset{\text{V}}{P}}O}_{\text{Phosphorsaures Eisenoxyd.}}$$

Wir sehen, dass erstere Formeln identisch mit den empirischen, letztere mit den rationellen sind. Ein analoges Verhältniss ergiebt sich für die Sulfobasen, beziehentlich Sulfosäuren und Sulfosalze. Daraus folgt von selbst, dass die zweite Auffassung die correctere, weil umfassendere ist, denn sie führt unmittelbar zu den rationellen Formeln selbst.

Function des copulirenden Sauerstoff- oder Schwefelatoms. Suchen wir uns schliesslich noch eine Vorstellung über die Function des amphoteren Gliedes der Oxy- und Sulfobasen und -säuren und -salze zu bilden, so ist nur eine mit unserer Gesammtauffassung vereinbar: dieses Glied wirkt amphoter oder bipolar und dadurch bewirkt es den Zusammenhang einerseits zwischen dem elektropositiven Metall und dem elektronegativen Wasserstoffatom; ein analoges Verhältniss ergiebt sich bei den Salzen und den Säuren: immer ist seine Function, in derselben Aufeinanderfolge betrachtet, dieselbe:

$$\overset{+}{Na}\;\overset{-+}{O}\;\overset{-}{H} \qquad \overset{+}{Na}\;\overset{-+}{O}\;\overset{-}{N}O_2 \qquad \overset{+}{H}\;\overset{-+}{O}\;\overset{-}{N}O_2.$$

Eintheilung der Salze. Da ein- und mehrbasische Säuren, ein- und mehrsäurige Basen existiren, so existiren auch verschiedene Salze. Wir unterscheiden und bezeichnen diese als:

1. neutrale Salze,
2. saure Salze,
3. basische Salze.

Neutrale Salze. Da ein neutrales Salz weder den Charakter einer Säure, noch den einer Basis hat, sondern das ist, was sein Prädicat ausdrückt, so ist es auch unwesentlich, ob man bei Definition desselben von der Säure oder von der Basis ausgeht. Im ersteren Falle sagen wir: Neutrale Salze sind solche, in welchen der Wasserstoff der Säure vollständig durch Metalle ersetzt ist. Im zweiten: Neutrale Salze sind solche, in welchen der Wasserstoff der Basis vollständig durch Säureradicale ersetzt ist. Da einbasische Säuren nur ein, einsäurige Basen gleichfalls nur ein vertretbares Wasserstoffatom enthalten, so würde aus der Definition folgen, dass solche Säuren und Basen nur neutrale Salze bilden können. Es muss jedoch bemerkt werden, dass gewisse einbasische Säuren gleichfalls saure Salze bilden können. Eine solche haben wir in der Jodsäure kennen gelernt (S. 156). Solche saure Salze müssen dann als Verbindungen des neutralen Salzes mit 1 oder 2 Mol. freier Säure betrachtet werden; indess ist diese Deutung nur empirisch.

Neutrale Salze.

Saure Salze. Saure Salze besitzen zum Theil noch den Typus oder den Charakter der Säuren; sie reagiren sauer und können auch sonst noch zum Theil die Functionen einer Säure ausüben (vergl. z. B. die Darstellung der rauchenden Salpetersäure Seite 231). Aus diesem Grunde erscheint es angemessen, sie auch von den entsprechenden Säuren abzuleiten. Wir definiren: Saure Salze sind solche, in welchen der Wasserstoff der Säure nur zum Theil durch Metalle vertreten ist. Zweibasische Säuren können ein, dreibasische aber zwei saure Salze bilden, z. B.:

Saure Salze.

$\begin{matrix} Na \\ H \end{matrix} SO_4$	$\begin{matrix} Na \\ H \\ H \end{matrix} PO_4$	$\begin{matrix} Na \\ Na \\ H \end{matrix} PO_4$
Hydronatriumsulfat oder saures schwefelsaures Natron	Dihydronatriumphosphat oder zweifachsaures phosphorsaures Natron	Dinatriumhydrophosphat oder einfachsaures phosphorsaures Natron.

Basische Salze. Diese stehen zu ihren Basen in demselben Verhältniss wie die sauren Salze zu ihren Säuren. In denselben ist der basische Charakter noch vorherrschend, sie reagiren wie Basen und können zum Theil noch die Function dieser ausüben. Wir definiren sie gemäss dieser Auffassung als Basen, in welchen die elektronegativen Wasserstoffatome nur zum Theil durch elektronegative Säureradicale ersetzt sind. Beispiele von basischen Salzen sind der natürlich vorkommende Malachit und die Kupferlasur; ersterer besitzt die empirische Formel: $Cu_2 H_2 CO_5$, und kann auf zwei Molecüle Kupferoxydhydrat bezogen werden; letztere hat die Zusammensetzung $Cu_3 H_2 C_2 O_8$, und kann auf drei Molecüle Kupferoxydhydrat bezogen

Basische Salze.

werden, indem man sich die Wasserstoffatome durch eine äquivalente Anzahl von Kohlensäureradicalen ersetzt denkt:

$$\begin{matrix} Cu \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \\ Cu \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Cu \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix} \\ Cu \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} \end{matrix} CO \qquad \begin{matrix} Cu \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \\ Cu \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \\ Cu \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Cu \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix} \\ Cu \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \\ Cu \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} \end{matrix} \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}$$

Geschieht die Vertretung durch einbasische Säureradicale, so gestalten sich die Formeln einfacher:

$$\underbrace{Pb \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}}_{\text{Bleioxydhydrat}} \qquad \underbrace{Pb \begin{matrix} OH \\ ONO_2 \end{matrix}}_{\text{basisches salpetersaures Bleioxyd.}}$$

Doppelsalze.

Eine besondere Art von Salzen sind die **Doppelsalze**, unter welcher Bezeichnung man meistens solche Salze mehrbasischer Säuren versteht, in welchen die Wasserstoffatome durch **verschiedene** Metalle oder metallähnliche Körper vertreten sind. Z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} Na \\ H_4N \\ H \end{matrix}\right\} PO_4}_{\text{Natriumammonium-hydrophosphat}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} \overset{I}{K} \\ \overset{III}{Al} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} SO_4 \\ SO_4 \end{matrix}}_{\text{Kaliumaluminium-sulfat.}}$$

Derartige Salze stehen mit den aus der Werthigkeitslehre sich ergebenden Postulaten in Uebereinstimmung. Dies gilt aber nicht für eine zweite Art von Doppelsalzen, welche aus der Vereinigung mancher Oxy- und Haloidsalze hervorgehen; von ersteren wäre das Calcium-Magnesiumcarbonat: $CaCO_3 + MgCO_3$, und viele Silicate zu nennen.

Besonders aber sind gewisse Haloidsalze durch diese Eigenthümlichkeit ausgezeichnet. Verbindungen der Art sind: $AgCl$, $NaCl$ (Chlornatrium-Chlorsilber), $PtCl_4$, $2KCl$ (Kaliumplatinchlorid), $PtCl_4$, $2H_4NCl$ (Kaliumammoniumplatinchlorid), KCl, $MgCl_2 + 6H_2O$ (Carnallit) etc. Da hier die einfachen Salze bereits gesättigte Molecüle sind, so müssen derartige Verbindungen durch Anziehungen zusammengehalten werden, die nicht identisch mit jenen sind, die sich in der Werthigkeit der Elemente ausdrücken. Man hat sich damit zu helfen gesucht, dass man solche Verbindungen als **moleculare** bezeichnete. Aber so lange dieser Begriff nicht fest und deutlich umschrieben werden, so lange insbesondere nicht gesagt werden kann, inwiefern derselbe mit den durch Cohäsion vermittelten Anziehungserscheinungen identisch ist oder sich davon unterscheidet, ist jene Bezeichnung kaum mehr als ein Wort ohne Inhalt.

Begriff der Neutralität.

Neutralität der Salze. Der Begriff der Neutralität der Salze war ursprünglich ein rein empirischer und daraus abgeleitet, dass, wenn man gewisse Säuren mit gewissen Basen zusammenbringt, bei richtigem

Mischungsverhältnisse Salze entstehen, die sich in Bezug auf Geschmack und ihre Reaction auf Pflanzenpapier vollkommen neutral oder indifferent verhalten, d. h. die ebensowohl rothes als blaues Lackmuspapier unverändert lassen. Solche Salze aber entstehen nur bei der Einwirkung von Säuren und Basen von gleich ausgesprochener Stärke ihres elektrochemischen Charakters, also bei der Vereinigung starker Säuren und starker Basen, oder von schwachen Säuren mit schwachen Basen, indem nur dann bei der stattfindenden chemischen Vereinigung sich die beiderseitigen Eigenschaften vollkommen aufheben oder neutralisiren. Wenn sich aber starke Säuren mit schwachen Basen, oder umgekehrt starke Basen mit schwachen Säuren vereinigen, so lassen diese den überwiegenden elektropositiven oder elektronegativen Charakter des einen ihrer Bestandtheile noch erkennen und solche Salze sind nie neutral in dem Sinne, dass sie Pflanzenfarbstoffe unverändert liessen und weder sauer noch laugenhaft schmeckten. Vielmehr zeigen sie saure Reaction, wenn eine starke Säure mit einer schwachen Base, und basische Reaction, wenn eine starke Base mit einer schwachen Säure darin verbunden ist. So besitzen alle Salze der Schwefelsäure mit schwachen Basen noch gewissermaassen saure Eigenschaften und reagiren sauer: so schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Eisenoxyd u. a. m.; umgekehrt zeigen alle Salze des Kaliums mit schwachen Säuren noch einen ausgesprochen basischen Charakter, so das kohlensaure Kali, welches beinahe alle Eigenschaften des freien Kalihydrats, nur im gemilderten Grade zeigt.

Nomenclatur.

Nomenclatur. Bei der Nomenclatur der Oxy- und Sulfosalze kann man, der doppelseitigen Beziehung der Salze entsprechend, von zwei Gesichtspunkten ausgehen: man kann in erster Linie in das Auge fassen, dass Salze als Basen angesehen werden können, in welchen das elektronegative Wasserstoffatom durch Säureradicale ersetzt ist. In diesem Falle wird das Genus des Salzes durch den Namen der betreffenden Basis ausgedrückt und als Substantivum gesetzt, während die Bezeichnung der Species dem Namen der Säure entlehnt und als Adjectivum dem Genusnamen beigefügt wird. Wir sagen also: schwefelsaures Kali (*Kali sulfuricum*), kohlensaure Magnesia (*Magnesia carbonica*), salpetersaures Bleioxyd (*Plumbum nitricum oxydatum*), schwefelsaures Eisenoxydul (*Ferrum sulfuricum oxydulatum*), schwefelsaures Eisenoxyd (*Ferrum sulfuricum oxydatum*), sulfoantimonsaures Schwefelnatrium u. s. w. Man weiss, dass diese Namenbezeichnung im Wesentlichen von Berzelius aufgestellt wurde und von seinen Nachfolgern bis heute festgehalten wird. Ihre Vorzüge in sprachlicher und systematischer Hinsicht sind so in die Augen fallend, dass selbst die modernen Gegner des grossen systematischen Denkers sie anerkennen und zugeben mussten, dass ihre eigene Nomenclatur, mit jener verglichen, wesentliche Mängel aufweise.

Man kann sich aber zweitens auch vorstellen, dass ein Salz als eine Säure betrachtet werden könne, dessen Wasserstoff durch ein Metall er-

setzt ist. Dieses Princip liegt, wenn es auch damals noch nicht mit dieser Klarheit formulirt werden konnte, der Nomenclatur der grossen französischen Systematiker zu Grunde. Diese, nämlich Morveau, Berthollet und Fourcroy, wählten, der von Lavoisier aufgestellten Idee folgend, den Namen der Säure als Familienbezeichnung, während die Species durch Beifügung des Namens des Metalles oder auch der Basis ausgedrückt wurde. So sagte man z. B. *Sulfate de Potasse*, *Nitrate de Plomb*, *Phosphate de Fer* u. s. w., welche Bezeichnungen, nicht sehr hübsch latinisirt, in *Sulphas kalicus*, *Nitras plumbicus* etc. umgewandelt wurden. Bei Oxydul- und Oxydsalzen unterschied man z. B. ersteres als *Phosphas ferrosus*, letzteres als *Phosphas ferricus*. Auch diese Nomenclatur hat gewisse Vorzüge: ihre Bezeichnungen sind kurz und gleichsam international, sie lassen sich leicht in jede andere moderne Sprache übertragen. Von den modernen deutschen Chemikern, die von Wurtz (s. S. 416) sich einreden liessen, dass die Chemie eine französische Wissenschaft sei, wurde dieselbe im Wesentlichen adoptirt und ausschliesslich in ihrer modificirten, aber keineswegs verbesserten Form angewendet. In ihrer ersten und zweiten Fassung hat sie aber Mängel, die ihre Vorzüge bei Weitem überwiegen: Vor Allem war die Unterscheidung der Oxydul- und Oxydsalze sehr mangelhaft und gab zu Irrungen Veranlassung. *Phosphas ferricus* und *ferrosus*, was sollte das eigentlich heissen? in welcher Form dachte man sich das Oxydul und das Oxyd im Salze? Die Berzelius'sche Nomenclatur enthielt z. B. ein *Natrum phosphoricum* und ein *Natrum phosphorosum* (phosphorsaures und phosphorigsaures Natron). Mit Recht konnte die Frage erhoben werden, wird das Oxydul und das Oxyd selbst zu einer Art Säure, wenn es sich mit einer Säure verbindet? oder ganz entgegengesetzt, ist es in dem Salze als Metall vorhanden? wenn aber letzteres, was besagen die Endsilben? existirt das Eisen in zwei Modificationen u. s. f.? Die modernen Nomenclatoren helfen sich damit, dass sie die deutschen und latinisirten Bezeichnungen der Metalle durch einander gebrauchen, letztere besonders dann, wenn zwischen Oxydul- und Oxydsalzen unterschieden werden soll. So spricht man im Allgemeinen von Eisensalzen; näher unterscheidet man Ferro- und Ferrisalze, unter jenen versteht man die Oxydul-, unter diesen die Oxydsalze. In demselben Sinne sind zu nehmen die Bezeichnungen: Cupro- und Cupri-, Kobalto- und Kobalti-, Stanno- und Stannisalze. Merkwürdiger Weise scheute man sich, das Wort *Hydrargyrum* in analoger Weise abzuwandeln, hier griff man auf die gänzlich absolute Bezeichnung *Mercurius* zurück und unterscheidet, noch dazu etymologisch incorrect, Mercuro- und Mercuriverbindungen u. s. w. Alle diese Mängel wären aber noch erträglich; denn auf das Wort käme es schliesslich nicht an, sondern auf den Begriff, der damit verbunden wird und dessen Zeichen das Wort ist. Die moderne Bezeichnung unterstützte nämlich einen schweren wissenschaftlichen Irrthum, zu dessen Entstehung freilich Dulong die erste Veranlassung gegeben und zu dessen Befestigung

verschiedene andere Umstände, die hier nicht alle mitgetheilt werden können, mitgewirkt haben. Die Sache ist kurz die: die modernen Chemiker glauben, dass in den Salzen das Metall so zu sagen als blankes Metall fungire, insbesondere, dass es nicht oxydirt sei. Diese falsche Meinung wurde noch besonders unterstützt durch das Aussehen der empirischen Formeln der Salze und wirkte wiederum zurück auf die moderne Theorie der Oxysäuren selbst. Gemäss dieser sieht man den Wasserstoff als das den Charakter der Säuren bedingende Element, gleichsam als acidificirendes Princip an. Diese Vorstellung ist an den verschiedensten Stellen des vorliegenden Werkes mit genügender Klarheit als falsch aufgezeigt worden, so dass es hier keiner weiteren Worte bedarf. Nur bezüglich der modernen Auffassung der Salze muss noch darauf hingewiesen werden, dass diese selbst mit dem Standpunkte der Mehrzahl der Structurchemiker unverträglich ist. Die Mehrzahl nimmt nämlich an, dass z. B. in der Schwefelsäure der Schwefel als sechswerthiges Element fungire und dass von seinen vier Sauerstoffatomen zwei dem Radical angehören, während die beiden anderen die Wasserstoffatome mit diesem „verketten". Demgemäss erhält das schwefelsaure Zink folgende Structurformel:

$$Zn\langle\begin{matrix} O - \\ O - \end{matrix}\overset{VI}{S}\begin{matrix} = O \\ = O \end{matrix}.$$

Ganz die gleiche Ansicht haben wir von der Constitution dieser und analoger Verbindungen. Ein Unterschied besteht hier nur darin, dass der Structurchemiker damit etwas sinnlich Gewisses, also für alle Zeiten Feststehendes ausgedrückt und bewiesen haben will, während wir darin nur eine Reihe von Vorstellungen erkennen können, die in ihrer logischen Anordnung und in Uebereinstimmung mit den Thatsachen zu dieser Auffassung führen. Vorstellungen aber wechseln, wie die Geschichte der Wissenschaften lehrt, gar sehr. — Nun soll andererseits nach der Meinung der Structurchemiker das Metall im Salze als pures Metall vorhanden sein, das an dem „Säurerest" direct befestigt ist. Wäre dieses der Fall, so müsste nothwendig angenommen werden, dass in den schwefelsauren Salzen der Schwefel als zehnwerthiges Element fungire, der rechts die acht Werthe der vier Sauerstoffatome, links die zwei Werthe des Metallatoms festhalte. Diese Folgerung hat aber noch kein einziger Structurchemiker zu ziehen gewagt, obwohl sie logisch die einzig zulässige wäre. Da diese Betrachtung analog auf alle übrigen Oxysäuren und Salze übertragen werden kann und analoge Resultate ergeben würde, so folgt, dass die Theorie, welche die Structurchemiker über diese Verbindungen aufgestellt haben, im Widerspruche mit den Principien der Valenzlehre steht. Da nun diese den wesentlichsten Theil der Structurtheorie bildet, so folgt daraus, dass die Vertreter dieser Richtung mit ihren eigenen Principien im Streite liegen.

Allgemeine Charakteristik der Verbindungen der Metalle.

Indem wir nun zu den chemischen Beziehungen der Metalle übergehen, sind es zunächst ihre Affinitäten zu den Metalloiden, die wir in allgemeinerer Weise in das Auge fassen wollen. Die Metalle sind im Allgemeinen durch starke Affinitäten zu den elektronegativen Elementen, den Metalloiden, ausgezeichnet und verbinden sich mit nahezu allen derselben, mit einigen sogar in mehreren Verhältnissen.

Mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor verbinden sich alle Metalle ohne Ausnahme; auch mit Stickstoff vermögen sie sich zum Theil direct zu vereinigen, während ihre Affinität zum Wasserstoff offenbar eine sehr geringe ist und Verbindungen derselben mit ihm noch wenig gekannt sind. Mit Kohlenstoff, Bor, Silicium, mit Selen, Brom, Jod und Fluor vermögen sie sich ebenfalls zu verbinden, doch sind viele dieser Verbindungen noch nicht rein dargestellt.

Metalloxyde.

Metalloxyde. Die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff werden im Allgemeinen Metalloxyde genannt. Ihre Bildung geht auf sehr verschiedene Weise von statten und so wie bei den Metalloiden zeigt es sich auch hier, dass der Sauerstoff im gewöhnlichen und inactiven Zustande nur sehr geringe Affinitäten zeigt. Es gehört daher auch zu den Ausnahmen, wenn ein Metall sich bei gewöhnlicher Temperatur und direct, bei blosser Berührung, mit Sauerstoff vereinigt. Die wichtigeren Bildungsweisen der Metalloxyde sind folgende:

1. Glühen oder Schmelzen der Metalle an der Luft oder im Sauerstoffgase. So werden Eisen, Zink und Blei z. B. durch Glühen in Oxyde verwandelt.

2. Wasserzersetzung. Einige Metalle besitzen die Fähigkeit, das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei blosser Berührung damit in der Weise zu zersetzen, dass 1 At. Metall an die Stelle von 1 At. Wasserstoff tritt, wodurch Metallhydroxyd gebildet wird. Ein solches Metall ist z. B. Kalium. Andere Metalle dagegen zersetzen das Wasser erst in höherer Temperatur. In diesem Falle werden die Oxyde dieser Metalle gebildet, wenn man über die betreffenden glühenden Metalle Wasserdämpfe leitet (vgl. S. 63). Der Vorgang ist hier wie dort eine Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers.

3. Auflösen in Säuren: Schwefelsäure und Salpetersäure. Diese Säuren sind sehr wirksame Auflösungsmittel für Metalle. Die Metalle aber lösen sich in diesen Säuren nicht als Metalle auf, etwa wie sich Zucker in Wasser auflöst, sondern in der Auflösung ist stets ein Salz enthalten, in welchem das Metall, wie wir nunmehr wissen, in oxydirter Form vorhanden ist. Bei dieser Salzbildung, beziehentlich Oxydation, sind aber zwei Formen der Reaction zu unterscheiden:

a) Das Metall ist hinlänglich elektropositiv und in Folge dessen fähig, den Wasserstoff der Säure unmittelbar zu ersetzen. In diesem Falle tritt eine Wasserstoffentwickelung, selbst bei sehr starker Verdünnung der Säure, ein, und im Allgemeinen erfolgt diese um so stürmischer, je elektropositiver das Metall ist.

b) Das Metall ist für sich nicht genügend elektropositiv und wird es erst in seiner Verbindung mit Sauerstoff. In diesem Falle tritt eine theilweise Reduction der angewendeten Säure ein, indem letztere einen Theil ihres Sauerstoffs verliert und an das Metall abgiebt; das aus der Säure stammende Reductionsproduct entweicht. Erst das gebildete Metalloxyd setzt sich mit einem zweiten, aber unzersetzten Theile der Säure zu einem Salze um, während sich Wasser abspaltet. So löst sich Quecksilber in Salpetersäure auf, indem sich salpetersaures Quecksilberoxyd bildet und Stickoxydgas frei wird (vergl. S. 239); so Kupfer in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von schwefliger Säure, schwefelsaurem Kupferoxyd und Wasser (vergl. S. 176 und 181).

l. Gleichzeitige und längere Einwirkung von Feuchtigkeit und phärischer Luft. Viele Metalle, welche sich bei gewöhnlicher Temır nicht mit trockenem Sauerstoffgas verbinden, oxydiren sich an ;er Luft. Es findet hierbei jedoch der Unterschied statt, dass einige le dabei nur oberflächlich oxydirt werden, während bei anderen xydation so lange fortschreitet, bis alles Metall in Oxyd verwandelt Eine Eisenstange wird an feuchter Luft durch das Rosten, d. h. xydbildung, vollständig zerstört, während ein Zinkblech sich zwar mit einer Oxydschicht überkleidet, aber gerade durch diese Oxydıt, welche seiner metallischen Unterlage fest anhaftet, vor einer gehenden Oxydation geschützt wird. Der gebildete Eisenrost löst sich ab, so dass die darunter befindliche Metallschicht blosst wird und die Oxydation sich fortsetzt. Die Oxydation erfolgt ıicht durch Wasserzersetzung, sondern durch den im Wasser auf:en Sauerstoff. Das gebildete Oxyd verbindet sich dann gewöhnlich inem Theile des Wassers zu einem Hydroxyde.

5. Directe Einwirkung des activen oder ozonisirten Sauerstoffs. letalle werden dabei gewöhnlich in die höchsten Oxydationsstufen ;eführt, die sie überhaupt bilden können.

Die Metalloxyde sind alle ohne Ausnahme starre Körper, im Uebrigen von sehr verschiedenen physikalischen Eigenschaften. Die meisten in Wasser unlöslich und kein einziges besitzt metallisches Ausı; gewöhnlich sind es weisse oder gefärbte Massen oder Pulver von em Ansehen. Daher der alte Name Metallkalk für die Metalloxyde. Wie bereits oben bemerkt, können sich mehrwerthige Metalle in eren Verhältnissen mit Sauerstoff zu verschiedenen Oxyden veren, deren Charakter ein ebenfalls verschiedener ist, so dass ein

Metall basische, indifferente, salzartige Oxyde und Säureanhydride bilden kann. Ein Beispiel hierfür liefert das Mangan, wie nachstehende Zusammenstellung seiner Oxyde zeigt:

MnO	= Manganoxydul	starke Basis,
Mn_2O_3	= Manganoxyd	schwache Basis,
Mn_3O_4	= Manganoxyduloxyd	salzartiges Oxyd,
MnO_2	= Mangansuperoxyd	indifferentes Oxyd,
MnO_3	= Mangansäure	Säureanhydrid,
Mn_2O_7	= Uebermangansäure	Säureanhydrid.

Die Superoxyde der Metalle sind dadurch ausgezeichnet, dass sie durch blosses Erhitzen oder unter Mitwirkung von Säuren einen Theil ihres Sauerstoffs abgeben, und dadurch in niedrigere, beständigere Oxyde des Metalls verwandelt werden; mit Chlorwasserstoff entwickeln sie Chlor.

Reduction. Allen Metalloxyden kann man den Sauerstoff wieder entziehen und sie wieder in regulinische Metalle verwandeln. Den Process dieser Zurückführung der Metalloxyde in Metalle nennt man **Reduction**, unter welchem Ausdrucke übrigens die Wiederherstellung der Metalle auch aus anderen Verbindungen derselben, insbesondere mit Schwefel, Chlor u. s. w. verstanden wird. Hiernach ist die schon früher für den Begriff Reduction gegebene Definition entsprechend zu erweitern (vergl. S. 62, oben).

Nicht allen Metalloxyden kann der Sauerstoff gleich leicht entzogen werden und man unterscheidet deshalb zwischen leicht und schwer reducirbaren. Die Wege, auf welchen die Reduction erfolgt, sind nachstehende:

Arten der Reduction. 1. Erhitzen der Metalloxyde für sich, wobei sie ganz einfach in Sauerstoff und Metall zerfallen. Zu diesen leicht reducirbaren Oxyden gehören die der edlen Metalle: des Goldes, Platins, Silbers und Quecksilbers. Da diese Metalle im oxydirten Zustande den Sauerstoff schon durch blosses Erhitzen verlieren, so schliesst man, dass ihre Affinität zum Sauerstoff eine verhältnissmässig geringe ist. Diese Ansicht wird auch dadurch unterstützt, dass sie sich verhältnissmässig schwierig mit Sauerstoff verbinden und sich namentlich nicht durch Einwirkung der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und nicht durch Glühen oder Schmelzen an der Luft oxydiren (nicht anlaufen oder ihren Glanz verlieren).

2. Erhitzen der Metalloxyde mit Körpern, welche vermöge ihrer grossen Affinität zum Sauerstoff diesen den Metalloxyden entziehen. Mit Ausnahme der edlen Metalle können alle übrigen beinahe nur auf diesem Wege reducirt werden. Die hier als Reductionsmittel in Anwendung kommenden Körper sind vorzugsweise der **Wasserstoff** und die **Kohle**.

Bei der Anwendung des Wasserstoffs leitet man diesen über die zum Glühen erhitzten Metalloxyde, wobei der Sauerstoff der letzteren an den

asserstoff tritt und Wasser bildet. Kupferoxyd z. B., im Wasserstoff-sstrome geglüht, giebt metallisches Kupfer und Wasser:

$$\overset{\text{II}}{Cu}O + 2H = \overset{\text{II}}{Cu}O + H_2O.$$

Bei der Anwendung von Kohle im Kleinen wird das Metalloxyd nig mit Kohlenpulver gemengt und, gewöhnlich noch mit einem sonannten Flussmittel bedeckt, in einem geeigneten Tiegel einer hohen tze ausgesetzt. Hierbei tritt der Sauerstoff des Metalloxydes an den hlenstoff der Kohle und bildet damit Kohlenoxydgas oder Kohlensäure, ihrend das reducirte Metall, falls es ein nichtflüchtiges ist, durch die tze geschmolzen, sich am Grunde des Tiegels ansammelt und nach m Erkalten und Zerschlagen des Tiegels als zusammengeschmolzener ıchen, als sogenannter **Metallregulus**, erhalten wird. Bleioxyd mit hle z. B. geben metallisches Blei und Kohlenoxydgas:

$$PbO + Cu = Pb + CO.$$

Ganz ähnliche Wirkungen auf kleinem Raume erzielt man, wenn ın die Metalloxyde, z. B. Bleioxyd, in ein sogenanntes Kohlengrübchen ne Aushöhlung eines Stückes Kohle) bringt und nun mit der inneren ıthrohrflamme (s. Fig. 185) darauf bläst; das Metall sammelt sich dann, dem es schmilzt, als Metallkorn im Grübchen an.

3. Man bringt in die Auflösungen der Salze der Metalle andere etalle. Hierbei findet einfach ein Platzwechsel der Metalle statt. So hlägt sich auf in eine Kupfersalzlösung, z. B. schwefelsaures Kupferyd, gebrachtes Eisen metallisches Kupfer nieder, während sich schwefelures Eisen bildet:

$$\overset{\text{II}}{Cu}SO_4 + \overset{\text{II}}{Fe} = \overset{\text{II}}{Fe}SO_4 + \overset{\text{II}}{Cu}.$$

In ähnlicher Weise schlägt sich auf Kupfer in einer Silberauflösung etallisches Silber, auf Zink in einer Bleiauflösung metallisches Blei eder (Bleibaum).

Elektrolyse.

4. Elektrolyse. Man setzt die Metallsalze in Auflösungen der Einrkung des galvanischen Stromes aus. Hierbei scheidet sich der negare Bestandtheil derselben am positiven und das Metall am negativen le aus, und zwar entweder in regelmässigen Krystallen oder in dichn compacten Massen. Hierauf beruht die sogenannte **Galvanoplastik** ıd die galvanische Vergoldung und Versilberung etc.

Bei der elektrolytischen Zerlegung der Haloidsalze, z. B. des Kupferlorids, wird am negativen Pole Kupfer, am positiven Chlor abgebieden:

$$\overset{+}{Cu}\overset{-}{Cl_2} = \overset{+}{Cu} + 2\overset{-}{Cl}.$$

Bei der der Oxysalze aber tritt am positiven Pole Sauerstoff auf. m dies zu erklären, ist man gezwungen, anzunehmen, dass bei dem rgange zwei Phasen zu unterscheiden seien. In der ersten erfolgt die rlegung im Sinne der Gleichung:

$$\overset{+}{Cu}\overset{-}{SO_4} = \overset{+}{Cu} + \overset{-}{SO_4}.$$

Der Complex SO_4 kann aber als solcher nicht bestehen, sondern zerfällt in Sauerstoff, der entweicht, und in Säureanhydrid, welches mit dem vorhandenen Wasser sich zu Säurehydrat umsetzt:

$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O.$$

Ein analoger, aber im entgegengesetzten Sinne verlaufender Vorgang ist anzunehmen, wenn das sich abscheidende Metall so stark elektropositiv ist, wie z. B. Natrium, dass es das Wasser zu zersetzen vermag. Dann findet am negativen Pole keine Abscheidung von Metall, sondern eine Entwickelung von Wasserstoff statt, welche gleichfalls die Folge einer secundären Reaction ist, nämlich:

$$Na + H_2O = NaOH + H.$$

Als endgültige elektrolytische Zersetzungsproducte treten demnach in solchen Fällen am negativen Pole Metallhydroxyd und Wasserstoff, am positiven aber Sauerstoff und regenerirte Säure auf.

5. Einwirkung gewisser organischer, sehr oxydirbarer Substanzen (Aldehyd, Traubenzucker etc.) auf die Auflösungen der Metalle. Hierbei schlägt sich gewöhnlich das reducirte Metall (Silber, Gold) in Gestalt eines glänzenden, spiegelnden Ueberzugs auf der inneren Fläche des Glases, in welchem die Reduction vorgenommen wird, nieder (Silberspiegel).

Durch die Einwirkung von Schwefel in höherer Temperatur werden die meisten Metalloxyde in der Art zersetzt, dass schwefelsaures Salz und Schwefelmetall entsteht; bei gleichzeitiger Gegenwart von Kohle bildet sich nur Schwefelmetall.

Auch Chlor wirkt auf die Metalloxyde ein und verwandelt sie entweder in Chlormetalle, oder es bewirkt complicirtere Zersetzung, indem neben Chlormetall noch Sauerstoffverbindungen des Chlors: Unterchlorige Säure (s. S. 140) und Chlorsäure (s. S. 133) entstehen, die mit einem unzersetzten Theile des Metalloxydes Salze bilden.

Metallhydroxyde.

Metallhydroxyde. Die Metallhydroxyde oder Metalloxydhydrate verhalten sich zu den Metalloxyden, wie die Oxysäuren zu ihren Anhydriden (s. S. 89). Es sind Verbindungen der Metalle mit OH (Hydroxyl), welche das Hydroxylradical so oft enthalten, als es der Werthigkeit der Metalle entspricht. — Beispiele sind:

$\overset{I}{K}OH$	$\overset{II}{Ca}\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$\overset{III}{Al}\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$
Kaliumhydroxyd	Calciumhydroxyd	Aluminiumhydroxyd

Es sind vorzugsweise zwei Reactionen, mittelst welcher wir Metalloxydhydrate erhalten können, von denen jedoch die erste nur theoretisches Interesse besitzt:

Bildungsweisen.

1. Einwirkung des Wassers auf gewisse Metalle, wobei ersteres in der Art zersetzt wird, dass Wasserstoff entweicht und der Rest des

Wassers sich mit dem Metalle zu einem Hydroxyd vereinigt, welches sich in dem überschüssigen Wasser auflöst, z. B.:

$$K + H_2O = KOH + H \text{ (s. S. 63).}$$

2. Man versetzt die Auflösungen der Salze der Metalle mit in Wasser löslichen Metallhydroxyden, wobei die durch Wechselzersetzung gebildeten, in Wasser unlöslichen Metallhydroxyde gefällt werden. So giebt salpetersaures Blei und Kaliumhydroxyd salpetersaures Kali und Bleihydroxyd:

$$\overset{II}{Pb}(NO_3)_2 + 2KOH = \overset{II}{Pb}(OH)_2 + 2KNO_3.$$

Schwefelsaure Thonerde und Natriumhydroxyd geben schwefelsaures Natron und Aluminiumhydroxyd:

$$\overset{III}{Al_2}(SO_4)_3 + 6NaOH = 2\overset{III}{Al}(OH)_3 + 3Na_2SO_4.$$

Eigenschaften.

Die Metalloxydhydrate sind starre, getrocknet meist pulverförmige Körper, im frisch gefällten Zustande dagegen flockige, auch wohl gallertartige Niederschläge, amorph, ungefärbt, wenn das entsprechende Metalloxyd ungefärbt ist, gefärbt, wenn dieses eine bestimmte Farbe hat; in letzterem Falle ist es aber meist heller wie das entsprechende Oxyd. Beim Erhitzen erleiden nur die Hydroxyde der Alkalimetalle keine Veränderung, die übrigen zerfallen mehr oder minder leicht in Oxyd und Wasser. So zerfällt Kupferoxydhydrat in Kupferoxyd und Wasser:

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O.$$

In Wasser sind nur einige löslich; die in Wasser unlöslichen lösen sich aber leicht in denjenigen Säuren auf, mit welchen sie lösliche Salze bilden. Dabei vereinigt sich der Wasserstoff des Metallhydroxydes mit den Hydroxylatomen des Säurehydrates zu Wasser. So giebt Bleihydroxyd und Salpetersäure salpetersaures Blei und Wasser:

$$Pb\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\left[\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + 2HO\right]NO_2 = Pb\begin{matrix}ONO_2\\ONO_2\end{matrix} + 2H_2O.$$

Stellt man sich vor, dass das Blei den Wasserstoff der Säure ersetze, so kann der Vorgang auch im Sinne folgender Gleichung gedeutet werden:

$$Pb\left[\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2H\right]ONO_2 = Pb\begin{matrix}ONO_2\\ONO_2\end{matrix} + 2H_2O.$$

Ihrem chemischen Charakter nach sind die Metallhydroxyde Salzbasen; manche davon können sich gegen starke Basen auch wie Säuren verhalten. So ist das Thonerdehydrat ein Metallhydroxyd, welches sich gegen starke Säuren als Base, gegen starke Basen als Säure: $HO\overset{III}{Al}O$, verhält, und sich nicht nur in Säuren, sondern auch in Basen zu salzartigen Verbindungen auflöst. So giebt Thonerdehydrat mit Natriumhydroxyd die Verbindung $NaO\overset{III}{Al}O$. Gegen Reductionsmittel verhalten

sich die Metallhydroxyde wie die Metalloxyde. Gewisse Metalle bilden keine Hydroxyde, sondern werden aus ihren Salzen als Oxyde gefällt.

Schwefelmetalle.

Schwefelmetalle. Der Schwefel hat zu den Metallen ebenfalls eine sehr grosse Verwandtschaft und die meisten lassen sich mit Schwefel direct bei höherer Temperatur, wenn sie damit erhitzt werden, verbinden. Nicht selten ist diese Vereinigung, ähnlich wie mit dem Sauerstoffgase, von Feuererscheinung begleitet. Dünnes Kupferblech z. B. verbrennt im Schwefeldampf zu Schwefelkupfer. Andere Bildungsweisen der Schwefelmetalle sind folgende:

Bildungsweisen.

1. Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Metalloxyde, entweder in der Art, dass man die Oxyde in diesem Gase glüht, oder dass man das Gas in die Auflösungen der betreffenden Metallsalze leitet. In jenem Falle wird Wasser und Schwefelmetall, in diesem freie Säure und Schwefelmetall gebildet:

$$PbO + H_2S = PbS + H_2O$$
$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2HNO_3.$$

2. Erhitzen von Metalloxyden mit Schwefel. Es entsteht dabei Schwefeldioxyd, welches in Gasform entweicht, und Schwefelmetall bleibt zurück.

3. Eine sehr gewöhnliche Methode der Darstellung von Schwefelmetallen besteht endlich darin, dass man die schwefelsauren Salze mit Kohle glüht. Die dabei als Reductionsmittel wirkende Kohle entzieht den Sauerstoff und bildet damit Kohlenoxydgas, während das Metall sich mit dem Schwefel vereinigt. So giebt schwefelsaurer Baryt, mit Kohle geglüht, Schwefelbaryum und Kohlenoxydgas:

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO.$$

Eigenschaften.

Die Schwefelmetalle sind starre, oft sehr charakteristisch und lebhaft gefärbte Körper, die häufig im Mineralreiche vorkommen und dann gewöhnlich vollkommenen Metallglanz besitzen (Schwefelkies, Bleiglanz etc.). Auch sind sie Leiter der Elektricität.

Ein Metall vermag sich in der Regel mit Schwefel in mehreren Verhältnissen zu vereinigen, welche dann häufig den Oxydationsstufen des Metalls proportional zusammengesetzt sind. In diesem Falle entspricht auch der chemische Charakter der Schwefelmetalle dem der proportionalen Oxyde. So entsprechen den elektropositiven Oxyden Schwefelmetalle, welche ebenfalls elektropositiv sind, und den elektronegativen solche, welche den Charakter elektronegativer Sulfide zeigen. Bei der wechselseitigen Einwirkung beider Arten von Schwefelmetallen entstehen die sogenannten S u l f o s a l z e, deren Entstehung und Constitution wir analog jener der Oxysalze deuten.

Sulfosalze.

Reduction.

Aus den Schwefelmetallen kann man die Metalle wie aus den Oxyden im regulinischen Zustande darstellen, doch gelingt dies im Allgemeinen schwieriger. So existiren namentlich nur sehr wenige Schwefelmetalle, welche durch blosses Glühen reducirt werden. Durch Glühen an der

Luft (Rösten) verwandeln sich die meisten in Metalloxyde, indem gleichzeitig ihr Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrennt und gasförmig weggeht. Zuweilen aber oxydirt sich der Schwefel höher und bildet mit dem entstandenen Metalloxyde ein schwefelsaures Salz. Die Oxydation der Schwefelmetalle durch Glühen an der Luft wird im Grossen hüttenmännisch ausgeführt und dann Abschwefeln oder Rösten genannt.

Durch Wasserstoffgas werden in höherer Temperatur die meisten Schwefelmetalle reducirt, nicht aber durch Kohle. Eine zuweilen in Anwendung kommende Reductionsmethode besteht darin, sie mit Metallen zu glühen, deren Affinität zum Schwefel die der fraglichen Metalle übertrifft. So erhält man beim Erhitzen von Schwefelquecksilber (Zinnober) mit Eisen Schwefeleisen und metallisches Quecksilber, welch letzteres, da es flüchtig ist, abdestillirt werden kann.

Salzsäure und Schwefelsäure lösen viele Schwefelmetalle unter Schwefelwasserstoffentwickelung auf, die sich sofort durch den Geruch und durch Schwärzung des mit einer Bleisalzlösung getränkten Papiers erkennbar macht. Nitroprussidnatrium ruft in den Auflösungen der Schwefelmetalle eine prachtvoll purpurviolette Färbung hervor.

Metallhydrosulfide. So wie wir bei den Metalloxyden annehmen, dass sie sich nicht sowohl mit dem Wasser als solchem, sondern vielmehr mit den Elementen des Wassers vereinigen und sogenannte Metallhydroxyde bilden, analog dem nehmen wir an, dass die Schwefelmetalle sich mit Schwefelwasserstoff vereinigen und die entsprechenden Metallhydrosulfide bilden:

Metallhydrosulfide.

$$\overset{I}{K}_2 O + H_2 O = 2 \overset{I}{K} O H$$
$$\overset{I}{K}_2 S + H_2 S = 2 \overset{I}{K} S H$$
$$\overset{II}{Ca} O + H_2 O = \overset{II}{Ca} (O H)_2$$
$$\overset{II}{Ca} S + H_2 S = \overset{II}{Ca} (S H)_2$$

Solche Metallhydrosulfide können, wie man sieht, als Metallhydroxyde betrachtet werden, deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Es sind aber meist nur die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden, welche Neigung besitzen, Hydrosulfide zu bilden und deren elektropositiver Charakter stark genug ist, um mit den Sulfosäuren sich zu Sulfosalzen zu vereinigen. Nehmen wir bei anderen Schwefelmetallen gleiche Beziehungen an, so geschieht dies nur, um die Einheit der Deutung zu wahren. In diesem Falle hat die Ableitung eine rein schematische Bedeutung (Näheres s. S. 480). Uebrigens sind auch die wirklichen Sulfobasen sehr leicht zersetzbare Verbindungen.

Selenmetalle. Sie verhalten sich vollkomman ähnlich den Schwefelmetallen, sind häufig metallglänzend und werden gewöhnlich durch directe Einwirkung des Selens auf Metalle bei höherer Temperatur sel-

Selenmetalle.

tener durch Fällung des Metallsalzes mit Selenwasserstoff (s. S. 218) erhalten. Aus den Selenmetallen entwickeln Säuren Selenwasserstoff.

Phosphormetalle.

Verbindungen der Metalle mit den übrigen Metalloiden. Die Verbindungen der Metalle mit Phosphor, die Phosphormetalle, sind im Allgemeinen noch wenig gekannt. Man erhält sie entweder durch unmittelbare Vereinigung bei höherer Temperatur, oder sie bilden sich wenn Phosphorsäure und Metalle bei Gegenwart von Kohle, oder phosphorsaure Salze des betreffenden Metalls mit Kohle geglüht werden.

Die Verbindungen der Metalle mit Kohlenstoff, Silicium und Bor sind noch weniger studirt wie die Phosphormetalle. Stahl und Roheisen sind die wichtigsten Kohlenstoffverbindungen (Carburete) der Metalle.

Stickstoffmetalle.

Auch von Stickstoff sind einige Metallverbindungen bekannt. Ihre Bildung erfolgt zum Theil auf directem Wege, indem man Stickstoffgas über die glühenden Metalle leitet, zum Theil auf indirectem. Eine der gewöhnlichsten indirecten Bildungsweisen derselben ist die Reduction der Metalloxyde durch Ammoniak. Es tritt dabei der Wasserstoff des Ammoniaks an den Sauerstoff der Metalloxyde, damit Wasser bildend, während der Stickstoff sich mit dem reducirten Metall vereinigt.

Die Stickstoffmetalle sind im Allgemeinen ziemlich unbeständige, indifferente Körper, die häufig schon an feuchter Luft sich unter Ammoniakentwickelung zersetzen, einige davon sind aber sehr beständig. Sie sind im Ganzen noch unvollständig studirt. Durch Säuren werden sie im Allgemeinen auf die Weise zersetzt, dass sich ihr Stickstoff mit dem Wasserstoff des vorhandenen Wassers zu Ammoniak vereinigt, während der Sauerstoff an das Metall tritt. Das gebildete Metalloxyd und das gebildete Ammoniak vereinigen sich mit der Säure zu einem Salze.

Ueber die chemische Vereinigung der Metalle mit dem Wasserstoff und den mit diesem analog sich verhaltenden zusammengesetzten Radicalen ist schon oben S. 448 berichtet worden, wobei noch auf das S. 64 Gesagte aufmerksam gemacht werden muss.

Legirungen und Amalgame. Die Metalle vermögen sich auch unter sich chemisch zu vereinigen.

Verbindungen der Metalle unter sich.

Derartige Verbindungen erhält man durch Zusammenschmelzen der Metalle. Dabei schmelzen dieselben zwar in der Regel in allen Verhältnissen zusammen, allein es sprechen bestimmte Thatsachen dafür, dass sich dabei wirkliche Verbindungen der Metalle in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen bilden, die sich aber in einem Ueberschusse des einen oder des anderen Metalls in der Schmelzhitze auflösen. Für eine stattfindende, wirklich chemische Vereinigung spricht der Umstand, dass der Act der Verbindung nicht selten von Feuererscheinung begleitet ist, der Schmelzpunkt des Productes meist ein anderer ist, als die Schmelzpunkte und Mischungsverhältnisse seiner Bestandtheile es

erwarten lassen, dass es in gewissen Fällen möglich ist, die Verbindung krystallisirt zu erhalten, und anderes, was weiter unten dargelegt werden wird. Die Verbindungen der Metalle unter sich nennt man im Allgemeinen Legirungen. Doch sind darunter weniger stöchiometrische Verbindungen, sondern vielmehr durch Schmelzen vereinigte Gemenge zu verstehen. Verbindungen der Metalle mit Quecksilber nennt man Amalgame.

Die Legirungen besitzen im Allgemeinen die physikalischen Eigenschaften der Metalle: sie zeigen Metallglanz, sind schmelzbar, hämmerbar, dehnbar etc., gute Wärme- und Elektricitätsleiter, sind als solche nicht in Wasser und anderen Lösungsmitteln löslich u. s. w. In gewisser Hinsicht sind sie als neue Metalle zu betrachten, deren Eigenschaften die Mitte zwischen den sie zusammensetzenden Metallen darstellen.

Ihre Farbe ist verschieden, ihre Härte meist grösser als jene der einzelnen sie zusammensetzenden Metalle, ihr Schmelzpunkt dagegen niedriger, zuweilen selbst niedriger als der Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzenden, in der Legirung enthaltenen Metalls. So schmilzt das Blei bei 335°, das Wismuth bei 264° und das Zinn bei 228°, während eine Legirung von 5 Thln. Blei, 3 Thln. Zinn und 8 Thln. Wismuth schon bei 98°, also bei einer Temperatur schmilzt, die noch nicht einmal so hoch wie die des kochenden Wassers und viel niedriger ist, wie die des leichtest schmelzbaren Metalls der Mischung: des Zinns. Wegen ihrer Leichtflüssigkeit werden die Legirungen häufig zum Löthen angewendet und dann Lothe genannt.

Die Zähigkeit der Legirungen ist dagegen in der Regel bedeutender, wie jene ihrer einzelnen Bestandtheile. So ist z. B. eine Mischung von 12 Thln. Blei und 1 Thl. Zink doppelt so zähe als Zink. Die Legirungen leiten im Allgemeinen die Elektricität schlechter als die Metalle, aus denen sie zusammengesetzt sind, und ähnlich verhalten sie sich gegen die Wärme. Ihr Volumgewicht ist meist grösser, als das mittlere Volumgewicht der angewendeten Metalle. Es erfolgt demnach bei der Vereinigung eine Verdichtung oder Volumverminderung, wie sie gewöhnlich bei der chemischen Vereinigung eintritt. Doch giebt es von dieser Regel auch Ausnahmen. Bei der Vereinigung der Metalle während des Schmelzens wird ferner häufig eine sehr beträchtliche Menge von Wärme frei. So entsteht z. B. eine sehr hohe Temperatur, wenn dünne Plättchen von Platin und Zinn zusammengeschmolzen werden.

Arsen- und Antimonlegirungen.

Arsen und Antimon als metallähnliche Körper bilden ebenfalls mit Metallen mannigfache Legirungen, Die Legirungen des Arsens sind weiss oder röthlich, vollkommen metallglänzend, leicht schmelzbar und spröde. Bei Luftzutritt erhitzt, entwickeln sie theils Arsentrioxyd, theils verwandeln sie sich in arsensaure Salze. Mit Salpetersäure oder Königswasser erhitzt, geben sie ebenfalls arsensaure Salze. Mit salpetersaurem Kali geschmolzen, liefern sie arsensaures Kali. Auch das Antimon legirt sich leicht mit den Metallen, zuweilen unter Feuer-

erscheinung. Die Antimonlegirungen sind in der Regel von weisser Farbe, haben ausgezeichneten Metallglanz, und sind bei vorwaltendem Antimongehalt spröde. Werden sie mit Salpetersäure behandelt, so scheidet sich ein Gemenge von Antimontri- und Antimonpentoxyd, oder das sogenannte antimonsaure Antimonoxyd als weisses Pulver ab. Mit Salpeter geschmolzen liefern sie antimonsaures Kali.

Amalgame.

Amalgame werden, wie bereits oben erwähnt, die Legirungen der Metalle mit Quecksilber genannt. Die Amalgame sind entweder starre oder teigartig weiche Körper (daher der ältere Name Quickbrei für Amalgame) von ausgesprochenem Metallglanze. Wie man sie gewöhnlich darstellt, sind sie ebenso wenig wie die Legirungen als reine chemische Verbindungen, sondern vielmehr als Lösungen solcher Verbindungen in überschüssigem Quecksilber zu betrachten. — Die Amalgame sind im Ganzen noch wenig untersucht.

Legirungen und Amalgame finden eine sehr ausgebreitete technische Anwendung. Unter den in dieser Beziehung wichtigen Legirungen erwähnen wir beispielshalber das Messing, Glocken- und Kanonenmetall, Tomback, Neusilber, von den Amalgamen das Zinnamalgam (Spiegelbeleg).

Entstehungsweise und allgemeine Charakteristik der Salze in Hinsicht ihres elektronegativen Radicals.

Die Salze sind bei gewöhnlicher Temperatur meist starre Körper, zum grossen Theil krystallisirbar, doch häufig auch amorph, gefärbt oder farblos. Die durch Vereinigung einer farblosen Säure mit einer farblosen Base gebildeten Salze sind ungefärbt. Eine Basis von bestimmter Farbe dagegen bildet mit den farblosen Säuren meist gefärbte Salze, welche, aus ihrer wässerigen Lösung krystallisirt, fast alle dieselbe Farbe besitzen; so sind z. B. fast alle Kupfersalze blau oder grün. Gefärbte Säuren bilden mit ungefärbten Basen Salze, deren Farbe sich gewöhnlich jener der freien Säure mehr oder weniger nähert.

Die Salze zeigen meist einen bestimmten, sehr ausgesprochenen Geschmack, der jedoch gewöhnlich von der Basis abhängig ist. Einige, wie die Natriumsalze, schmecken rein „salzig" (wie Kochsalz), andere salzig und etwas bitter zugleich (Kaliumsalze), wieder andere intensiv bitter, wie die Magnesiumsalze, andere kühlend, wie die salpetersauren Salze, einige süss, andere herbe zusammenziehend, metallisch u. s. w.

In höherer Temperatur verhalten sich die Salze sehr verschieden. Einige verändern sich dabei nicht, andere schmelzen, die einen sind flüchtig, die anderen feuerbeständig, wieder andere werden zersetzt.

Lösungsmittel.

Ein sehr allgemeines Auflösungsmittel für die Salze ist das Wasser. In der That lösen sich in Wasser sehr viele Salze auf, während andere

rin allerdings unlöslich sind. Die in ersterem Falle und in verwandter-nsicht zutreffenden Allgemeinheiten wurden bereits beim Wasser, S. 88, rgelegt. — Einige Salze lösen sich auch in Alkohol und Aether, zwei üssigkeiten, auf, welche in der organischen Chemie zu besprechen sind.

Entstehungsweisen und allgemeine Charakteristik der Salze können diesem einleitenden Theile nur in Hinsicht ihres elektronegativen dicals gegeben werden, während die betreffs der Basis dem speciellen ieile vorbehalten bleiben müssen. Nach Art dieses elektronegativen standtheils unterscheiden wir die drei grossen Gruppen von Salzen:

A. Solche mit einfachem elektronegativem Radicale: Haloidsalze er Haloidmetalle.

Chlormetalle.

Chlormetalle oder Metallchloride. Die wichtigeren Bildungs-eisen der Chlormetalle sind folgende:

1. Directe Vereinigung. Das Chlor vereinigt sich schon bei ge-öhnlicher Temperatur mit den meisten Metallen und nicht selten unter euererscheinung.

2. Auflösen der Metalle in Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser ler Leiten von Chlorwasserstoffgas über glühende Metalle. In Chlor-asserstoffsäure lösen sich die meisten und in Königswasser beinahe alle etalle auf. Erfolgt die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure, so findet nmer eine Entwickelung von Wasserstoffgas statt. Löst man z. B. ink in Salzsäure auf, so bildet sich Zinkchlorid und Wasserstoff wird frei:

$$\overset{\text{II}}{Zn} + 2\,HCl = \overset{\text{II}}{Zn}Cl_2 + 2\,H.$$

Beim Auflösen eines Metalls in Königswasser werden immer be-ächtliche Mengen von Stickstoffdioxyd, NO, frei, s. S. 236.

3. Behandlung der Metalloxyde oder auch Sufide mit flüssiger oder asförmiger Chlorwasserstoffsäure. Die meisten Metalloxyde setzen sich f diese Weise in Chlormetalle und Wasser um. So giebt Kupferoxyd d Chlorwasserstoffsäure Kupferchlorid und Wasser:

$$\overset{\text{II}}{Cu}O + 2\,HCl = \overset{\text{II}}{Cu}Cl_2 + H_2O.$$

Die Sulfide entwickeln bei dieser Behandlung Schwefelwasserstoff:

$$\overset{\text{II}}{Ba}S + 2\,HCl = \overset{\text{II}}{Ba}Cl_2 + H_2S.$$

4. Leiten von Chlorgas über zum Glühen erhitzte Metalloxyde. Es ird dabei unter Bildung von Chlormetallen der Sauerstoff der Oxyde isgetrieben. Zuweilen aber wird aus den Oxyden der Sauerstoff erst ınn ausgeschieden und Chlormetall gebildet, wenn man sie mit ohlenpulver gemengt im Chlorgase glüht, wobei der frei werdende auerstoff an die Kohle tritt und Kohlenoxydgas bildet (s. Aluminium-ılorid).

5. Leiten von Chlorwasserstoff über glühende Metalle.

Die Chlormetalle sind meist starre Körper, einige aber flüchtige lüssigkeiten. Viele sind krystallisirbar und in Wasser löslich, die

meisten durch Hitze schmelzbar, viele ferner in hoher Temperatur flüchtig, daher sublimirbar. Nur wenige werden, ähnlich den Oxyden der edlen Metalle, durch Wärme in Metall und Chlorgas zersetzt. Kein Chlormetall ist durch Kohle in höherer Temperatur reducirbar, viele aber werden durch Erhitzen im Wasserstoffgasstrome reducirt; andere durch Erhitzen mit anderen Metallen.

Mehrwerthige Metalle vermögen häufig sich mit Chlor, ähnlich wie mit Sauerstoff, in mehreren stöchiometrischen Verhältnissen zu verbinden, und zuweilen vereinigt sich ein Metall in ebenso viel Verhältnissen mit Chlor, als es Oxydationsstufen hat. In allen Fällen aber entspricht wenigstens eine Chlorverbindung einem Oxyd des betreffenden Metalles, häufig aber mehrere. So haben wir z. B.:

Quecksilberoxydul	Hg_2O,	Quecksilberchlorür	$HgCl$,
Quecksilberoxyd	HgO,	Quecksilberchlorid	$HgCl_2$,
Eisenoxydul	FeO,	Eisenchlorür	$FeCl_2$,
Eisenoxyd	Fe_2O_3,	Eisenchlorid	$FeCl_3$.

Die Oxydverbindungen sind hier ganz proportional den Chloriden zusammengesetzt; nur muss man sich erinnern, dass das Chlor ein einwerthiges, der Sauerstoff ein zweiwerthiges Element ist.

Durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Metalloxyde entsteht gewöhnlich ein dem Oxyde entsprechendes Chlormetall. So giebt Eisenoxyd und Chlorwasserstoff Eisenchlorid und Wasser:

$$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O.$$

Existirt aber ein dem gegebenen Oxyde proportionales Chlormetall nicht, so bildet sich ein niedrigere Chlorverbindung und es wird so viel Chlor frei, als das Metall mehr aufgenommen hätte, wenn das dem Oxyde entsprechende Chlormetall existenzfähig wäre. Die den Superoxyden entsprechenden Superchloride vermögen unter gewöhnlichen Bedingungen nicht zu existiren; aus diesem Grunde entwickeln alle Superoxyde, mit Chlorwasserstoff behandelt, Chlor, während das der niederen Oxydationsstufe entsprechende Chlormetall sich bildet. So giebt Mangansuperoxyd und Chlorwasserstoff freies Chlor, Manganchlorür und Wasser:

$$MnO_2 + 4HCl = 2Cl + MnCl_2 + 2H_2O;$$

das Manganchlorür aber entspricht dem Manganoxydul (vergl. S. 113).

Die Nomenclatur der Chlormetalle entspricht jener der Chlorverbindungen überhaupt und hierüber wurde S. 113 berichtet. Die Chlormetalle verbinden sich nicht selten unter einander zu Doppelsalzen (s. S. 458); auch kann in ihnen das Chlor theilweise durch Hydroxyl vertreten werden, wodurch Verbindungen entstehen, die man basische Chlormetalle oder **Oxychloride** genannt hat; z. B. basisches Zinkchlorid, $\overset{\prime\prime}{Zn}\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$.

Erkennung der Chlormetalle.

Salpetersaures Silber erzeugt in den Auflösungen der Chloretalle einen weissen, käsigen, am Lichte sich violett färbenden Niederhlag von Chlorsilber. Derselbe ist so gut wie unlöslich in Salpetersäure, slich in Ammoniak und unterschwefligsaurem Natron. Mit Braunstein id Schwefelsäure entwickeln sie Chlorgas.

Brom-, Jod- und Fluormetalle.

Brom-, Jod- und Fluormetalle. Alles von den Beziehungen des ılors zu den Metallen und von der Bildungsweise der Chlormetalle esagte gilt auch von den Brom-, Jod- und Fluormetallen. Aus n Brom- und Jodmetallen wird das Brom und Jod durch Chlor unter ldung von Chlormetall ausgetrieben. Die Brommetalle geben mit aunstein und Schwefelsäure braunrothe Dämpfe von freiem Brom, die dmetalle, ebenso behandelt, violette Dämpfe von Jod. Wie Spuren n Brom- und Jodmetallen nachzuweisen sind, wurde S. 145 und 161 rgelegt. Salpetersaures Silber erzeugt in den Auflösungen der Brometalle einen gelblichen, käsigen, am Lichte sich grau färbenden Niederhlag, der unlöslich in Salpetersäure, schwer löslich in Ammoniak, leicht slich in Cyankalium ist. In den Auflösungen der Jodmetalle erzeugt lpetersaures Silber gleichfalls einen gelblichen, am Lichte sich schwärnden Niederschlag von Jodsilber, der sich zu Salpetersäure, Ammoniak id Cyankalium wie das Bromsilber verhält.

Aus den Fluormetallen bildet sich beim Erwärmen mit conntrirter Schwefelsäure Fluorwasserstoff, welcher Glas ätzt (s. S. 163).

Oxysalze.

B. Salze mit zusammengesetztem, sauerstoffhaltigem, elektronegavem Radicale: Sauerstoff- oder Oxysalze.

Entstehungsweisen.

Die allgemeinen Entstehungsweisen der Oxysalze sind vielfach denen er Haloidsalze ähnlich.

1. So entstehen aus Säuren Metallsalze, wenn man die Metalle, etalloxyde, Metallhydroxyde und Metallsulfide in den betreffenden iuren auflöst. Die hier stattfindenden Reactionen können nunmehr s bekannt vorausgesetzt werden.

2. Bringt man zu einem Salze eine andere Säure, so findet häufig ne chemische Einwirkung statt, die darin besteht, dass die zugesetzte iure sich mit dem im Salze enthaltenen Metalle vereinigt, während die iure des ursprünglichen Salzes frei wird. Dieses findet statt:

a) Wenn die zugesetzte Säure mit der Basis des löslichen Salzes eine unlösliche Verbindung bildet.
b) Wenn die zugesetzte Säure eine stärkere ist.
c) Wenn die im Salze enthalten gewesene Säure eine flüchtigere ist.

Wirkt eine gasförmige Säure auf das Salz einer anderen gasförmigen iure ein und sind beide Säuren in Wasser wenig löslich und von ihezu gleicher Verwandtschaft zu den Basen, so vertreibt die in össerer Menge vorhandene Säure die andere.

Eine sehr häufig in Anwendung kommende Methode der Bildung von Salzen ist die durch doppelte Wahlverwandtschaft; das Wesen derselben wurde auf S. 10, 12 und 13 dargelegt.

Nitrate.

Salpetersaure Salze. Nitrate. Die meisten davon sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Bildung sehr sauerstoffreicher Producte, indem dabei eine Zerlegung in salpetrigsaure Salze und freien Sauerstoff, oder in salpetrige Säure, Stickstoffdioxyd und Stickstofftetroxyd einerseits und Metalloxyd andererseits stattfindet. Auf glühende Kohlen geworfen, verpuffen sie, indem die Kohle auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure mit lebhaftem Funkensprühen verbrennt. Sie sind überhaupt sehr kräftige Oxydationsmittel. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure werden sie in schwefelsaure Salze und Salpetersäure zerlegt; ein Beispiel einer Salzbildung, welches unter 2 b. zu rubriciren und nach S. 13 zu erklären ist. Setzt man der Mischung des salpetersauren Salzes und der Schwefelsäure vor dem Erhitzen ein wenig Kupferfeile zu, so entwickelt sich Stickoxydgas, welches sich durch die rothen Dämpfe, die es an der Luft erzeugt, leicht zu erkennen giebt. Vermischt man die Auflösung eines salpetersauren Salzes mit concentrirter Schwefelsäure und einigen Tropfen Indigolösung, so wird bei gelindem Erwärmen die Indigolösung entfärbt.

Nitrite.

Salpetrigsaure Salze. Nitrite. Sie zersetzen sich beim Erhitzen wie die salpetersauren Salze und entwickeln, mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, Stickdioxydgas und Salpetersäuredampf. Sie sind grossentheils in Wasser löslich. Die wässerige Lösung derselben, mit verdünnter Schwefelsäure und Jodkaliumstärkekleister versetzt, färbt sich blau. Empfindlichste Reaction auf salpetrige Säure und umgekehrt auf Jodmetalle.

Sulfate.

Schwefelsaure Salze. Sulfate. Die meisten davon sind in Wasser löslich, einige aber darin schwer löslich oder gänzlich unlöslich. Die unlöslichen sind meist weiss. Beim Erhitzen werden einige nicht zersetzt, andere erleiden eine Zersetzung in der Art, dass die Schwefelsäure entweder als Schwefelsäureanhydrid entweicht und Metalloxyd im Rückstande bleibt, oder auch in Schwefeldioxyd und Sauerstoff zerfällt. Beim Glühen mit Kohle werden sie meist unter Bildung von Schwefelmetall reducirt, indem der Sauerstoff der Schwefelsäure zur Oxydation der Kohle verwendet wird und das Metall sich mit dem Schwefel vereinigt. Zuweilen ist jedoch diese Zersetzung complicirterer Art.

Die löslichen schwefelsauren Salze geben mit den Auflösungen von Baryumsalzen einen weissen, in Wasser und Säuren unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Sulfite.

Schwefligsaure Salze. Sulfite. Nur einige davon sind in Wasser löslich. Beim Erhitzen werden sie entweder in der Weise zersetzt, dass schwefelsaure Salze und Schwefelmetall entstehen, oder sie entwickeln Schwefeldioxyd und hinterlassen Metalloxyde als Rückstand.

Mit Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen, entwickeln sie Schwefeldioxydgas; beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure gehen sie in schwefelsaure Salze über. Aehnlich wirkt Chlor darauf ein. Die löslichen schwefligsauren Salze nehmen auch durch blosses Stehen an der Luft Sauerstoff auf, und verwandeln sich allmählich in schwefelsaure Salze.

Unterschwefelsaure Salze. Dithionate. Sie sind, soweit sie dargestellt, alle in Wasser löslich. Beim Erhitzen entwickeln einige Schwefeldioxyd und lassen schwefelsaures Salz im Rückstande; andere werden vollständiger zersetzt, indem Metalloxyd als Rückstand bleibt. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entwickeln sie Schwefeldioxyd. Durch Salpetersäure und Chlor werden sie in schwefelsaure Salze verwandelt. Durch Baryumsalze werden sie nicht gefällt.

Dithionate.

Unterschwefligsaure Salze. Hyposulfite. Sie sind meist in Wasser löslich. In der Hitze werden sie in schwefelsaure Salze und Schwefelmetalle zerlegt. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure entwickeln daraus Schwefeldioxyd unter Abscheidung von Schwefel. Durch concentrirte Salpetersäure und durch Chlor werden sie in schwefelsaure Salze verwandelt.

Hyposulfite

Phosphorsaure Salze. Phosphate. Die neutralen phosphorsauren Salze sind in Wasser meist unlöslich (nur die phosphorsauren Alkalien sind darin löslich), werden aber leicht von Säuren aufgelöst. Beim Erhitzen mit einer Mischung von Kohle und Borsäure oder Kieselsäure werden sie unter Freiwerden von Phosphor oder Bildung von Phosphormetall reducirt. Die Salze der dreibasischen Phosphorsäure geben mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber einen gelben, die der Meta- und Pyrophosphorsäure einen weissen Niederschlag.

Phosphate

Phosphorigsaure Salze. Phosphite. Sie sind ebenfalls in Wasser meist unlöslich. Beim Erhitzen zersetzen sie sich in der Weise, dass Wasserstoff und Phosphorwasserstoff entweichen, während ein phosphorsaures Salz im Rückstande bleibt. Durch Salpetersäure und Chlor werden sie in Salze der dreibasischen Phosphorsäure übergeführt. Sie sind kräftige Reductionsmittel und reduciren die Metalle aus Silber- und Quecksilbersalzen.

Phosphite.

Arsenigsaure Salze. Arsenite. Die arsenigsauren Salze sind zum Theil krystallisirbar, zum Theil amorph und, mit Ausnahme der arsenigsauren Alkalien, in Wasser unlöslich. Die in Wasser unlöslichen werden von Salzsäure leicht aufgenommen. Beim Glühen werden sie alle zersetzt und zwar zerfallen sie dabei entweder in sich verflüchtigendes Arsen und in ein arsensaures Salz oder in Arsentrioxyd, das sich verflüchtigt, und in zurückbleibendes Metalloxyd.

Arsenite.

In den Auflösungen der arsenigen Säure und ihrer Salze erzeugt Schwefelwasserstoffgas einen hellgelben Niederschlag von Schwefel-

arsen, leicht löslich in Schwefelammonium, Ammoniak und kohlensaurem Ammonium. Die wässerigen Auflösungen der arsenigsauren Salze werden ferner durch salpetersaures Silberoxyd gelb, durch schwefelsaures Kupfer als blaugrünes arsenigsaures Kupfer gefällt. Kalkwasser oder lösliche Kalksalze erzeugen einen weissen Niederschlag von arsenigsaurem Kalk. Werden arsenigsaure Salze mit reducirenden Agentien, wie Kohle, Cyankalium (gemengt mit trockenem kohlensaurem Natron), in einem Glasröhrchen erhitzt (s. S. 311), so wird Arsen abgeschieden; beim Kochen mit Salpetersäure oder beim Schmelzen mit Salpeter werden sie in arsensaure Salze übergeführt.

Arseniate.

Arsensaure Salze. Arseniate. Die arsensauren Salze sind meist in Wasser unlöslich, nur die mit alkalischer Basis sind darin löslich. Die in Wasser unlöslichen lösen sich in Salzsäure auf. In der Glühhitze werden sie nicht oder nur schwierig zersetzt. In den auf + 60° erwärmten Auflösungen der arsensauren Alkalien erzeugt Schwefelwasserstoff nur sehr allmählich einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen, gemengt mit Schwefel oder dem entsprechenden Sulfosalz (siehe S. 480), bei gewöhnlicher Temperatur tritt eine Fällung erst nach langem Stehen ein. Salpetersaures Silber giebt in den wässerigen Lösungen der arsensauren Alkalien einen rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silber, schwefelsaures Kupfer einen blaugrünen von arsensaurem Kupfer. Setzt man zur Auflösung der Arsensäure oder eines in Wasser löslichen arsensauren Salzes Magnesiumsulfat, Salmiak und Ammoniak, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia. Von den arsensauren Salzen kommen einige im Mineralreiche vor.

Antimoniate.

Antimonsaure Salze. Antimoniate. Die antimonsauren Salze sind grösstentheils ungefärbt, meist in Wasser unlöslich, mit Ausnahme der antimonsauren Alkalien. Aus ihren Lösungen fällen Säuren Antimonsäure. Aus der Auflösung der Antimonsäure in Chlorwasserstoff wird durch Schwefelwasserstoff Fünffach-Schwefelantimon gefällt.

Chlorate.

Chlorsaure Salze. Chlorate. Erhitzt verlieren sie ihren Sauerstoff und lassen Chlormetall als Rückstand. Mit Kohle, Schwefel und anderen verbrennlichen Substanzen, sowie mit allen organischen Substanzen erhitzt, detoniren sie heftig und sind überhaupt sehr kräftige Oxydationsmittel. Mit Schwefelsäure behandelt, liefern sie ein dunkelgelbes Gas, das sehr explosive Chlortetroxyd (s. S. 136), mit Chlorwasserstoffsäure entwickeln sie hauptsächlich Chlor (S. 133).

Perchlorate.

Ueberchlorsaure Salze. Perchlorate. Sie verhalten sich den chlorsauren Salzen sehr ähnlich. Jedoch werden sie durch concentrirte Schwefelsäure in der Kälte nicht zerlegt; auch Salzsäure, Salpetersäure und schweflige Säure zersetzen wässerige Lösungen von Ueberchlorsäure und überchlorsauren Salzen nicht; zuvor zugefügte Indigotinctur wird

er auch nicht entfärbt (unterscheidende Reaction von allen übrigen
ren des Chlors).

Unterchlorigsaure Salze. Hypochlorite. Sie zeigen alle den :akteristischen Geruch der unterchlorigen Säure. Ihre Lösungen chen organische Farbstoffe, z. B. Lackmus und Indigo, und verhalten überhaupt als kräftige Oxydationsmittel, weshalb sie auch techni- Verwendung zum Bleichen finden.

Hypochlorite.

Bromsaure und jodsaure Salze. Bromate und Jodate. Sie ıalten sich im Allgemeinen wie die chlorsauren Salze. Durch Schwe- ioxyd werden sie zu Brom- und Jodmetallen reducirt.

Bromate und Jodate.

Kohlensaure Salze. Carbonate. Die meisten neutralen sind in sser unlöslich, lösen sich aber in überschüssiger Kohlensäure oder in Kohlensäure gesättigtem Wasser auf. Bei starkem Erhitzen ver- en die meisten mehr oder weniger leicht Kohlensäure, welche als Gas weicht. Beim Uebergiessen mit Säuren brausen sie alle auf, indem Kohlensäuregas entwickeln, welches in Kalkwasser geleitet, darin en weissen Niederschlag erzeugt.

Carbonate.

Borsaure Salze. Borate. Sie sind meist in Wasser unlöslich. der Hitze schmelzen sie zu farblosen, durchsichtigen, glasartigen ssen. In ihren concentrirten Lösungen bewirkt Zusatz von Schwefel- re, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure Zersetzung, unter Ab- eidung von Borsäure in weissen tafelartigen Krystallen. Uebergiesst n sie mit etwas Schwefelsäure und Weingeist und zündet letzteren so brennt er mit grüngesäumter Flamme.

Borate.

Kieselsaure Salze. Silicate. Die meisten sind in Wasser unlös- ı. Beim Erhitzen schmelzen sie; jedoch bedürfen einige dazu einer r hohen Temperatur. Aus den löslichen wird durch Säuren die Kiesel- ıre als Kieselgallerte ausgeschieden. Die unlöslichen werden zum eil schon beim Kochen mit Säuren unter Abscheidung von Kiesel- lerte zersetzt (aufgeschlossen); viele aber können durch Kochen ht aufgeschlossen werden. Um diese aufzuschliessen, muss man sie ; kohlensauren Alkalien schmelzen. Mit Fluorcalcium (Flussspath) l Schwefelsäure erwärmt oder der Einwirkung der Flusssäuredämpfe ıgesetzt, entwickeln alle kieselsauren Salze Fluorkieselgas.

Silicate.

Selensaure und selenigsaure Salze. Seleniate und Selenite. f Kohle erhitzt, entwickeln sie den Geruch nach Selen und werden zu enmetallen reducirt. Aus den selenigsauren Salzen wird durch *wefeldioxyd* und andere reducirende Agentien rothes Selen abgeschie- ı. Zu *Baryumsalzen* verhalten sich die selensauren Salze wie die wefelsauren. Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure werden die ɜnsauren Salze unter Entwickelung von Chlor zu selenigsauren ucirt.

Sulfosalze.

C. Salze mit zusammengesetztem schwefelhaltigem elektronegativem Radicale: Sulfosalze.

Es ist wiederholt hervorgehoben worden, dass die Analogie der Sulfosäuren mit den Oxysäuren eine nur schematische Bedeutung besitzt. Vielleicht mit Ausnahme der Hydrosulfocarbonsäure, einer übrigens sehr leicht zersetzbaren Verbindung, kennen wir überhaupt keine Hydrosulfosäure; uns sind nur die wasserstofffreien Verbindungen, wie Arsenpentsulfid, As_2S_5, entsprechend dem Arsenpentoxyd, As_2O_5, Fünffach-Schwefelantimon, Sb_2S_5, entsprechend dem Antimonsäureanhydrid, Sb_2O_5, bekannt, nicht aber die der dreibasischen Arsensäure, H_3AsO_4, entsprechende Hydrosulfoarsensäure, H_3AsS_4, etc.

Aus diesem Grunde kann es auch nicht überraschen, wenn wir hören, dass die Sulfosalze in der Regel auf anderem Wege erzeugt werden als die Oxysalze. So können sie entstehen: 1. durch Vereinigung der wasserstofffreien Sulfobasis mit der wasserstofffreien Sulfosäure. 2. Indem man die niedrigere Schwefelverbindung des Elementes der Sulfosäure mit Natronlauge und Schwefel kocht. Auf diese Weise entsteht z. B. das sulfoantimonsaure Natron, Na_3SbS_4 (s. dieses). 3. Man leitet in das Salz der entsprechenden Oxysäure Schwefelwasserstoffgas ein, wobei der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs mit dem Sauerstoff des Oxysalzes sich verbindet, während der Schwefel an die Stelle des Sauerstoffs tritt. So giebt arsensaures Natron und Schwefelwasserstoff sulfoarsensaures Natrium und Wasser:

$$Na_3AsO_4 + 4H_2S = Na_3AsS_4 + 4H_2O.$$

Viele Sulfosalze sind krystallisirbar; die in Wasser löslichen zersetzen sich leicht unter dem Einflusse der Luft. Durch Oxysäuren werden sie meist in der Weise zersetzt, dass sich die elektronegative Schwefelverbindung (Sulfosäureanhydrid) abscheidet, während sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt, und das elektropositive Metall mit der Oxysäure ein Salz bildet:

$$2Na_3SbS_4 + 3H_2SO_4 = 3Na_2SO_4 + 3H_2S + Sb_2S_5.$$

Einige Sulfosalze kommen im Mineralreiche vor. In diesen natürlich vorkommenden Verbindungen treten besonders Dreifach-Schwefelantimon, Sb_2S_3 (z. B. im Miargyrit: $Ag_2Sb_2S_4 = Ag_2S, Sb_2S_3$), Dreifach-Schwefelarsen, As_2S_3, z. B. in der Arsensilberblende:

$$Ag_6As_2S_6 = 3Ag_2S, Sb_2S_3,$$

und Schwefelwismuth, Bi_2S_3, als Sulfosäuren auf, sehr selten aber Fünffach-Schwefelantimon und Fünffach-Schwefelarsen.

Beschreibung der einzelnen Metalle und ihrer Verbindungen.

I. Metalle der Alkalien.

Kalium, K. Natrium, Na. Lithium, Li. Rubidium, Rb. Cäsium, Cs.

Allgemeiner Charakter.

Die Alkalimetalle besitzen einen ausgezeichneten Metallglanz und haben bei gewöhnlicher Temperatur die Consistenz des Wachses, in der Kälte sind sie hart und spröde. Sie schmelzen zum Theil unter 100° und verflüchtigen sich in der Rothglühhitze (Kalium und Natrium), zum Theil aber schmelzen sie erst über 100° und sind in der Rothgluth nicht flüchtig (Lithium). Sie sind (mit Ausnahme von Rubidium) leichter als Wasser, oxydiren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und zersetzen bei eben derselben das Wasser unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Ueberhaupt zeichnen sich diese Metalle nicht bloss durch ihre grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, sondern überhaupt zu allen stark elektronegativen Elementen, wie Schwefel, Chlor etc. aus.

Oxyde und Hydroxyde.

Die Oxyde dieser Metalle heissen Alkalien; dieselben verbinden sich mit dem Wasser und bilden dann die Hydroxyde oder Hydrate der Alkalien; letztere werden auch kaustische Alkalien genannt und sind die stärksten Salzbasen. Die Alkalihydrate haben einen ätzenden, laugenhaften Geschmack, zerstören die Haut und alle organischen Gewebe, wirken kaustisch und lösen sich in Wasser in grosser Menge. Diese Lösungen heissen Aetzlaugen und besitzen die Eigenschaft, die geröthete Lackmustinctur blau, den Farbstoff der Veilchen und Rosen grün, jenen der Curcumawurzel braun zu färben: alkalische Reaction. Die Hydroxyde der Alkalien sind leicht schmelzbar, verflüchtigen sich aber erst in sehr hohen Temperaturen und geben selbst beim stärksten Erhitzen das aufgenommene Hydratwasser nicht ab. Sie ziehen aus der

Luft Kohlensäure und Wasser an. Mit Säuren bilden sie jene Verbindungen, in welchen die charakteristischen Eigenschaften der Säuren und Basen aufgehoben sind und welche Salze genannt werden. Die Salze der Alkalien sind fast alle in Wasser löslich.

Sämmtliche Metalle der Alkalien werden als einwerthig betrachtet.

Kalium.

Symb. K. Atomgewicht = 39. Volumgewicht (im starren Zustande) 0,865. Einwerthig.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Kalium ist ein silberweisses, stark glänzendes Metall, besitzt bei gewöhnlicher Temperatur Wachsconsistenz und ist in der Kälte spröde; bei + 62,5° schmilzt es zu einer Flüssigkeit, in der Rothglühhitze verdampft es und bildet ein grünes Gas, es ist sonach destillirbar. Es kann unter Umständen krystallisirt erhalten werden und zwar in Krystallen des quadratischen Systems.

Die Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoff ist so gross, dass es sich damit schon bei gewöhnlicher Temperatur verbindet; daher kommt es, dass seine Schnittfläche nur im Momente des Durchschneidens das charakteristische silberweisse Aussehen zeigt; im nächsten Augenblicke läuft sie an, indem sich Kaliumoxyd darauf bildet. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit violetter Flamme. Auf Wasser geworfen, entzündet es sich ebenfalls augenblicklich und verbrennt mit Flamme. Das Kalium verbindet sich hierbei mit dem Sauerstoff des Wassers, während der Wasserstoff desselben in Freiheit gesetzt wird; die bei diesem Vorgange entwickelte Wärme ist aber so gross, dass der frei werdende Wasserstoff sich entzündet und mit einer Flamme verbrennt, welche durch das in ihr verdampfende und verbrennende Kalium violett gefärbt erscheint. Das gebildete Kalihydrat löst sich in dem überschüssigen Wasser, mit welchem der Versuch angestellt wurde, auf und ertheilt demselben alkalische Reaction.

Ausserdem entzieht das Kalium in höherer Temperatur, vermöge seiner eminenten Verwandtschaft zum Sauerstoff, den meisten Oxyden ihren Sauerstoff, wobei nicht selten ebenfalls Feuererscheinung stattfindet. Es ist daher eines der kräftigsten Reductionsmittel, die wir besitzen. So entzieht es, wie wir gesehen haben, der Borsäure (s. S. 349) den Sauerstoff, dem Siliciumfluorid (s. S. 408) das Fluor; so verbrennt es ferner in vielen sauerstoffhaltigen Gasen auf Kosten ihres Sauerstoffs, so z. B. in der Kohlensäure (s. S. 379) und im Stickoxydgase.

So gross aber auch die Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoff ist, so wird doch das Kaliumoxyd selbst in sehr hoher Hitze von gewissen Substanzen reducirt, so z. B. durch Eisen in der Weissglühhitze und bei derselben Temperatur durch Kohle. Während also bei Rothglühhitze Kalium der Kohlensäure ihren Sauerstoff unter Abscheidung

entzieht und sich oxydirt, findet bei Weissglühhitze das Um-
att: es wird nämlich dann Kaliumoxyd zu Kalium unter Bil-
xyde des Kohlenstoffs reducirt. Auch zu anderen Elementen
se Verwandtschaft, so zu den Salzbildnern, dem Schwefel, dem

0° fängt das Kalium an Wasserstoffgas zu absorbiren, bei
00° findet diese Absorption am raschesten statt; es bildet sich
Verbindung, deren Zusammensetzung wahrscheinlich durch
K_2 H ausgedrückt wird und die eine metallglänzende, dem
am sehr ähnliche Masse darstellt. Diese Verbindung ist des-
sant, weil sie den Beweis liefert, dass es doch Elemente giebt,
sich mehr als ein Atom mit einem Atom Wasserstoff verbindet.
us wird der denkende Beobachter den Schluss ziehen, dass
on der Valenz, gleichviel ob der einwerthige Wasserstoff oder
rthige Sauerstoff als Maasselement zu Grunde gelegt wird,
er Vorsicht aufzufassen sei: es ist keineswegs eine vollendete,
ene Lehre. — Bei 411° zerfällt jene Verbindung vollständig
andtheile, an der Luft entzündet sie sich und verbrennt.
seiner leichten Veränderlichkeit kann das Kalium nicht an
ler in lufthaltenden Gefässen aufbewahrt werden; man be-
ewöhnlich unter Steinöl auf, einer sauerstofffreien, nur aus
und Wasserstoff bestehenden Flüssigkeit.

Vorkommen.

ommen. Aus den chemischen Eigenschaften des Kaliums
, dass es als Metall in der Natur nicht vorkommen kann; es
urch Reduction einiger seiner Verbindungen erhalten werden.

Darstellung.

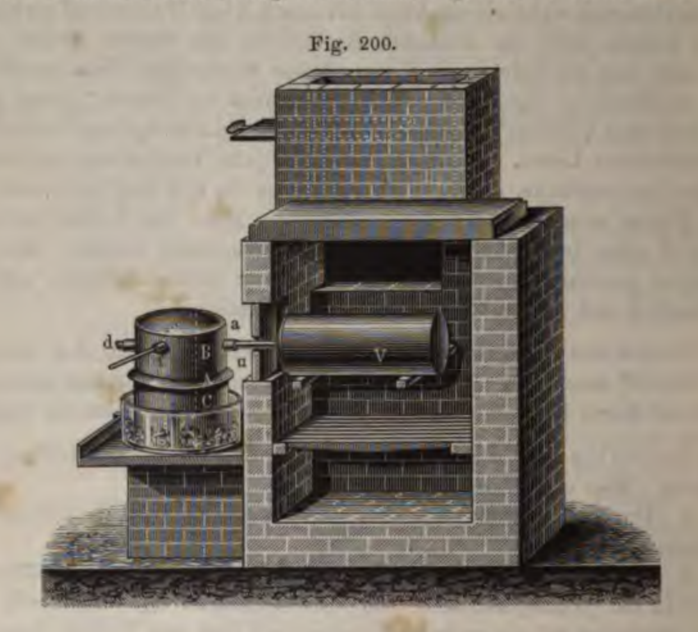
ellung. Es giebt mehrere Methoden der Darstellung des
Man erhält es nämlich:
rch Zersetzung von geschmolzenem Kalihydrat mittelst des
n Stromes.
rch Zersetzung derselben Verbindung mittelst metallischen
er Weissglühhitze. Die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum
iegt bei dieser hohen Temperatur jene zum Kalium; letzteres
reducirt und entweicht dampfförmig. Da diese Operation in
lationsapparate ausgeführt wird, so verdichtet sich das Kalium
teinöl gefüllten Vorlage. Das Eisenoxyd bleibt in der Retorte

gewöhnliche und die grösste Ausbeute gewährende Methode
n, dass man ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle
sglühhitze aus einer schmiedeeisernen Retorte destillirt. In
e wirkt die Kohle als Reductionsmittel: sie eignet sich den
halt der Verbindung an und entweicht als Kohlenoxyd, wäh-
alium in Freiheit gesetzt wird, sich verflüchtigt und in der
altenden Vorlage sich verdichtet:

$$K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO.$$

Zum Gelingen der Operation ist nothwendig, dass die Kohle mit dem kohlensauren Kali recht innig gemengt sei. Man erreicht dies am besten, indem man rohen Weinstein in einem bedeckten Tiegel verkohlt. Der Weinstein besteht aus saurem weinsaurem Kali. Durch das Glühen wird die Weinsäure zerstört, es bildet sich ein Gemenge von kohlensaurem Kali und fein vertheilter Kohle. Dem verkohlten Gemenge wird noch Kohlenpulver beigemischt und hierauf bringt man dasselbe in eine schmiedeeiserne Retorte, die in einem gut ziehenden Ofen der Weissgluth ausgesetzt wird. Bei dieser Darstellung sind verschiedene Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, worauf aber hier nicht eingegangen werden kann. Die äussere Anordnung versinnlicht Fig. 200. *V* stellt die eiserne

Fig. 200.



Retorte dar, welche durch die Röhre *n* mit der kupfernen Vorlage *A* in Verbindung gesetzt ist. Letztere enthält eine einige Centimeter hohe Schichte von Steinöl und besitzt einen Canal, welcher das Entweichen des gebildeten Kohlenoxyds gestattet; aussen wird sie durch Eis abgekühlt. Das überdestillirte Kalium verdichtet sich in der Vorlage und wird zum Zwecke der Reinigung einer zweiten Destillation unterworfen.

4. Kalium scheint auch aus seinen Verbindungen durch Natrium reducirt werden zu können. Doch verläuft dieser Vorgang nicht so glatt, dass sich darauf eine Methode seiner Darstellung gründen liesse.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Kalium wurde 1807 von Davy aus dem Aetzkali dargestellt, indem er dieses in den Kreis einer starken galvanischen Batterie

brachte. Hiermit wurde der Anstoss zur Entdeckung verschiedener anderer Metalle und zur Erkenntniss der Zusammengesetztheit mehrerer, bis dahin für einfach gehaltener Körper gegeben.

Verbindungen des Kaliums.

Kalium und Sauerstoff.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Kalium in zwei Verhältnissen. Diese sind:

	Kalium		Sauerstoff
K_2O, Kaliumoxyd (Kaliummonoxyd) . . .	78	:	16
K_2O_4, Kaliumsuperoxyd (Kaliumtetroxyd) .	78	:	64.

Wir werden nur erstere Verbindung in den Kreis näherer Betrachtung ziehen. Die letztere Verbindung, das Kaliumsuperoxyd, ist ein gelber Körper, der sich bei der Verbrennung von Kalium im trockenen Sauerstoffgase bildet; der Luft ausgesetzt, zieht es begierig Feuchtigkeit an und entwickelt Sauerstoff; mit Wasser behandelt setzt es sich unter Sauerstoffentwickelung in Kaliumhydroxyd um. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt.

Kaliumoxyd.

Syn. Kali.

K_2O. Moleculargewicht = 94.

Es ist ein grauweisser, fester, spröder Körper von muscheligem Bruche, schmilzt etwas über Rothgluth und lässt sich nur schwer verflüchtigen. Mit Wasser verbindet es sich unter Feuererscheinung zu Kaliumhydroxyd:

$$K_2O + H_2O = 2KOH.$$

Das Kaliumoxyd ist nur sehr schwierig rein zu erhalten. Am leichtesten gewinnt man es noch durch Zusammenschmelzen von Kaliumhydroxyd mit so viel Kalium, als schon darin enthalten ist:

$$KOH + K = K_2O + H.$$

Kalihydrat. Kaliumhydroxyd.

Syn. Aetzkali (*Kali causticum*).

KOH. Moleculargewicht = 56.

Eigenschaften.

Das Kalihydrat ist ein weisser, harter, undurchsichtiger Körper von krystallinischem Bruche, es schmilzt in dunkler Rothglühhitze und bildet dann eine farblose, wie Oel fliessende Flüssigkeit, in sehr hohen Hitzgraden verflüchtigt es sich unter Zersetzung. An der Luft zerfliesst es, indem es derselben Wasser entzieht und sich darin auflöst, zu gleicher Zeit nimmt es daraus Kohlensäure auf und verwandelt sich so nach und nach in kohlensaures Kali. In Wasser löst es sich leicht und unter starker Erhitzung auf; die wässerige Lösung führt den Namen Kalilauge (*Liquor Kali caustici*, s. *Kali causticum liquidum*). Auch in Weingeist ist es löslich; eine solche Lösung war früher unter dem Namen *Tinctura kalina* officinell. Die Kalilauge greift Glas und Thongeschirre an, schmeckt höchst ätzend und wirkt zerstörend auf alle thierischen und viele pflanzliche Substanzen ein. Es ist daher ein sehr kräftiges Aetzmittel und wird als solches in der Chirurgie angewandt. Zu diesem Zwecke wird es geschmolzen und dann in eine Form von Bronze gegossen, aus der es nach dem Erkalten in Gestalt von federkieldicken Stäbchen erhalten wird. Dieses Präparat führt den Namen *Kali causticum fusum* oder *Lapis causticus Chirurgorum*; es ist das schnellste und kräftigste Aetzmittel, welches ziemlich tief eindringt, aber leider auch die ursprüngliche Aetzstelle überschreitet (v. Bruns).

Mit Säuren zusammengebracht bilden sich die entsprechenden Kalisalze. Dieser Vorgang beruht darauf, dass das Kalium an die Stelle des Wasserstoffs der Säure tritt, während Wasser abgespalten wird. So geben Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure schwefelsaures Kali und Wasser:

$$2\,KOH + \frac{HO}{HO}SO_2 = \frac{KO}{KO}SO_2 + 2\,H_2O.$$

Da das Kalihydrat die stärkste Salzbasis ist, so werden durch dasselbe die Salze anderer Metalle in der Weise zerlegt, dass das Kalium sich mit der Säure vereinigt, während das Metall sich als Hydroxyd ausscheidet. Wird z. B. eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer mit Kalilauge vermischt, so bildet sich ein blauer Niederschlag von Kupferhydroxyd und in der Lösung befindet sich schwefelsaures Kali:

$$Cu\frac{O}{O}SO_2 + 2\,KOH = \frac{KO}{KO}SO_2 + Cu\,(OH)_2.$$

Wie man sieht, beruht die Reaction darauf, dass beide Metalle ihre Functionen vertauschen.

Die Auflösungen des Kaliumhydroxyds zeigen auch in sehr verdünntem Zustande jene eingangs erwähnten (S. 481) basischen oder alkalischen Reactionen: sie bläuen das durch Säuren geröthete Lackmuspapier und bräunen den gelben Farbstoff der Curcumawurzel.

Vorkommen.

Vorkommen. Weder Kaliumoxyd noch das Hydrat desselben kommen in der Natur als solche vor.

Darstellung

Darstellung. Man gewinnt Kaliumhydroxyd, indem man kohlensaures Kali in etwa der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser löst, die erhaltene Lösung zum Kochen erhitzt und in dieselbe nach und nach gelöschten und mit Wasser zu einem Brei angerührten Kalk einträgt. Der hierbei stattfindende Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichung gedeutet:

$$K_2CO_3 + Ca(OH_2) = CaCO_3 + 2KOH.$$

Das Kochen geschieht in einem eisernen oder silbernen Kessel und wird so lange fortgesetzt, bis eine filtrirte Probe mit Säuren nicht mehr aufbraust. Hierauf überlässt man die Flüssigkeit der Ruhe, damit der gebildete kohlensaure Kalk sich von der Kalilauge völlig absetze. Nachdem dies erfolgt ist, zieht man die letztere mittelst eines Hebers ab und verdampft sie in einem blanken eisernen oder silbernen Kessel bis zur Trockne; der Rückstand wird in einem Silbertiegel so lange geschmolzen, bis er ruhig wie Oel fliesst und hierauf ausgegossen. Dies ist das *Kali causticum fusum*.

Salze des Kaliums oder Kalisalze.

A. Sauerstoff- oder Oxysalze.

Die wichtigeren Oxysalze des Kalis sind folgende:

Kohlensaures Kali.

Neutrales kohlensaures Kali, Kaliumcarbonat: K_2CO_3 (empirische Formel), $\begin{matrix}\overset{I}{K}O \\ \overset{I}{K}O\end{matrix}\overset{IV}{C}O$ (rationelle Formel). Dieses Salz stellt eine weisse, an der Luft rasch zerfliessende, nur schwierig krystallisirende, laugenhaft schmeckende und stark alkalisch reagirende Masse dar, die von Wasser sehr leicht gelöst wird und in starker Glühhitze schmilzt. Aus einer heiss bereiteten concentrirten Lösung scheidet sich das Kaliumcarbonat beim Erkalten in Krystallen aus, welche 20 Proc. Wasser enthalten und deren Zusammensetzung der Formel $K_2CO_3 + 2H_2O$ entspricht.

Ein durch verschiedene andere Salze verunreinigtes kohlensaures Kali ist die sogenannte Pottasche, welche gewöhnlich bläulich, röthlich oder grünlichweiss gefärbt ist. Die Pottasche ist eine in den Gewerben, so namentlich in der Glas- und Schmierseifenfabrikation etc., in grossen Quantitäten verwendete Substanz, welche in der Regel aus der Holzasche

dargestellt wird. Die Holzasche, sowie die Asche aller Pflanzenorgane von Binnenpflanzen ist ein Gemenge verschiedener, in Wasser theils löslicher, theils unlöslicher Salze. Von den löslichen macht das kohlensaure Kali den Hauptbestandtheil aus. Wird die Asche mit Wasser ausgelaugt und die Lösung zur Trockne eingedampft, so bleibt als Rückstand eine Salzmasse, welche die sogenannte rohe Pottasche darstellt. Sie besteht, wie bereits bemerkt, im Wesentlichen aus kohlensaurem Kali, enthält aber auch noch andere Salze, wie schwefelsaures und kieselsaures Kali, Chlorkalium, Natronsalze und nicht völlig verbrannte organische Stoffe; letztere ertheilen der Masse eine braune Färbung. Um diese zu zerstören, wird die rohe Pottasche in Flammöfen so lange erhitzt, bis sie bläulich weiss geworden ist. In diesem Zustande kommt sie in den Handel und führt den Namen calcinirte Pottasche. Früher wurde das Calciniren in eisernen Töpfen, niederdeutsch Potten, ausgeführt und hiervon stammt der Name des Productes. Um dasselbe zu reinigen, wird es mit wenig Wasser übergossen, wobei die schwerer löslichen Salze zum Theil schon ungelöst zurückbleiben; die erhaltene klare Lösung wird davon abgegossen, schwach eingedampft und dann der Ruhe überlassen; hierbei krystallisirt der grösste Theil der aufgelösten, schwerer löslichen Salze aus. Durch Eindampfen der davon abgegossenen Flüssigkeit, der sogenannten Mutterlauge, bis zur Trockne erhält man ein ziemlich reines kohlensaures Kali (*Kali carbonicum depuratum*).

Ein sehr reines, wenn auch nicht völlig chemisch reines, kohlensaures Kali erhält man durch Glühen von Weinstein. Wir wissen bereits (S. 484), dass dieser saures weinsaures Kali ist, welches durch Glühen in kohlensaures Kali übergeführt wird. Die geglühte Masse wird ausgelaugt, die Lauge wird, um die Kohle zu entfernen, filtrirt und zur Trockne verdunstet. Dieses Präparat führt in den Officinen die Namen *Kali carbonicum purum* oder auch *Kali carbonicum e Tartaro*.

Gegenwärtig wird auch eine grosse Menge kohlensauren Kalis aus der Asche der Rübenmelasse, des Schafschweisses und durch Verarbeitung der sogenannten Stassfurter Abraumsalze, in soweit diese aus schwefelsaurem Kali und Chlorkalium bestehen, erhalten. Die Darstellung aus den zwei genannten Salzen erfolgt nach Analogie des Processes der Sodafabrikation gemäss dem Leblanc'schen Verfahren, welches wir bei der Soda kennen lernen werden.

Verwendung.

Das kohlensaure Kali findet eine ausgedehnte technische Verwendung; so zur Farbrikation der Smalte, des böhmischen Glases, der Schmierseife etc. Arzneilich wird es zuweilen bei Säurebildung des Magens, bei Stein-, Gries- und Gichtleiden etc. angewendet; meist giebt man dem folgenden Präparate in indicirten Fällen den Vorzug.

Saures kohlensaures Kali (*Kali bicarbonicum*), Kaliumbicarbonat: $KHCO_3$ oder $\begin{matrix}\overset{I}{K}O \\ HO\end{matrix}\overset{IV}{C}O$. Es bildet ziemlich grosse, durchsich-

ge, farblose, nicht zerfliessliche Krystalle des monoklinen Systemes. Es st sich in etwa vier Theilen kalten Wassers, reagirt schwach alkalisch, wohl es als ein saures Salz angesehen werden muss, und verwandelt h beim Kochen seiner Lösung in das neutrale. Dieselbe Umwandlung leidet das Salz, wenn seine Krystalle erhitzt werden; hierbei wird hlensäure und Wasser frei gemäss der Gleichung:

$$2 \left.\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix}\right\} CO = \left.\begin{matrix} KO \\ KO \end{matrix}\right\} CO + H_2O + CO_2.$$

Es wird erhalten durch Einwirkung von Kohlensäuregas auf das utrale Salz. Seine Wirkung ist milder wie die des letzteren; häufig rd es zur Herstellung der sogenannten Saturationen oder der *Potio veri* gebraucht.

Neutrales schwefelsaures Kali. Kaliumsulfat. (*Kali sulricum. Tartarus vitriolatus.*) Schwefelsaures Kali: $K_2SO_4 . \begin{matrix} \overset{I}{K}O \\ \underset{I}{K}O \end{matrix} \overset{VI}{S}O_2$.

Schwefelsaures Kali.

s krystallisirt in harten, farblosen, durchsichtigen, rhombischen Pyraiden, besitzt einen bitterlich-salzigen Geschmack, und schmilzt in der thglühhitze ohne Zersetzung. In kaltem Wasser ist es ziemlich hwer löslich, in absolutem Alkohol ganz unlöslich.

Dieses Salz ist ein Bestandtheil der Holzasche; im Thierreiche findet sich nur im Harn in erwähnenswerther Menge, im Blute sind gengere Mengen davon enthalten. Es bildet ferner einen wesentlichen standtheil des Kainits, eines Abraumsalzes der Salzlager zu Stassfurt. an erhält es bei der Reinigung der Pottasche als Nebenproduct, aus m Kainit oder auch durch Sättigung der Schwefelsäure mit kohlenurem Kali.

Früher stand das schwefelsaure Kali als Heilmittel in ziemlichem nsehen, gegenwärtig ist es fast obsolet geworden und ist nur noch ein standtheil des künstlichen Karlsbader Salzes.

Saures schwefelsaures Kali. Saures Kaliumsulfat. $KHSO_4$, $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \overset{VI}{S}O_2$. Monokline, farblose, sauer schmeckende, in Wasser leicht sliche und leicht schmelzbare Krystalle. Beim Erhitzen entweicht asser und Schwefelsäure und es bildet sich das neutrale schwefelure Kali.

Saures schwefelsaures Kali.

Dieses Salz erhält man als Nebenproduct bei der Bereitung der lpetersäure (s. S. 230).

Salpetersaures Kali. Kaliumnitrat. Kali- oder indischer alpeter. (*Kali nitricum.*) $KNO_3 . K\overset{V}{O}NO_2$. Der Salpeter bildet farblose, urchsichtige, säulenförmige, gestreifte, inwendig nicht selten hohle rystalle des rhombischen Systemes, unter Umständen kann er auch in orm des hexagonalen Systemes auftreten: er ist also dimorph. Auf

Salpetersaures Kali.

350° erhitzt, schmilzt er zu einem dünnflüssigen Liquidum, noch stärker erhitzt, zersetzt er sich unter Abgabe von Sauerstoff, während salpetrigsaures Kali zurück bleibt. Bei noch höherer Temperatur wird auch dieses zersetzt, indem Sauerstoff und Stickstoff entweichen; im Rückstande ist dann nur noch Kaliumoxyd und etwas Kaliumsuperoxyd enthalten. Der Salpeter ist in Wasser ziemlich leicht löslich und seine Löslichkeit nimmt mit der Temperatur bedeutend zu. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 13 Thle. Salpeter auf, 100 Thle. Wasser aber von 97° 236 Thle. Bei der Auflösung wird Wärme verbraucht, diese hat also eine Temperaturerniedrigung zur Folge.

Der Salpeter ist, wie alle salpetersauren Salze (s. S. 230), ein sehr kräftiges Oxydationsmittel, und veranlasst in höherer Temperatur die Oxydation von brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, Phosphor, Eisen, Zink u. a. m. unter lebhafter Licht- und Wärmeentwickelung; Gemenge von Salpeter und Kohle oder von Schwefel und Salpeter oder endlich von Schwefel, Kohle und Salpeter verpuffen in der Hitze mit grosser Heftigkeit; Salpeter, auf glühende Kohlen geworfen, bewirkt ihre Verbrennung unter lebhaftem Funkensprühen.

Der Salpeter findet sich in vielen warmen Ländern, so in Aegypten, Persien, Spanien, Ungarn, namentlich aber in Indien; er wittert nach der Regenzeit aus dem Boden. Zu seiner Gewinnung wird die obere Schicht der Erde, namentlich von solchen Stellen, wo die Hütten der Bewohner gestanden oder Thiere sich aufgehalten haben, gesammelt und ausgelaugt. Die Lauge wird verdunstet und das erhaltene Product als indischer Rohsalpeter in den Handel gebracht. Ein Theil des käuflichen wird aber künstlich im Grossen durch Nachahmung derjenigen Bedingungen gewonnen, durch welche wahrscheinlich die Bildung des natürlichen Salpeters veranlasst wird. Zur Bildung des Salpeters ist nothwendig, 1) dass thierische stickstoffhaltige Substanzen und 2) starke Salzbasen, wie Kali, Kalk und Magnesia, vorhanden sind. Durch Fäulniss der ersteren wird Ammoniak entwickelt und dieses wird durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu Wasser und Salpetersäure oxydirt, welche letztere mit alkalischen Erden und Alkalien salpetersaure Salze bildet. Die Salpeterbildung beruht demnach auf einem Fäulnissvorgange, der von einem Verwesungsprocesse begleitet wird. Neuere Untersuchungen machen es wahrscheinlich, dass zur Salpeterbildung auch die Mitwirkung organisirter Fermente nothwendig sei (Müntz, Schlösing u. A.).

In den sogenannten Salpeterplantagen gewinnt man künstlich Salpeter, indem man die genannten Bedingungen erfüllt: man mischt thierische Abfälle mit kali- und kalkhaltiger Erde, Bauschutt, Holzasche, kalihaltigen Gebirgsarten, z. B. verwittertem Feldspath, zusammen und formt daraus Haufen oder Wände, die Jahre lang der freien Luft ausgesetzt, durch Begiessen mit Harn oder Mistjauche feucht erhalten, von Zeit zu Zeit umgestochen, gegen Regen aber durch leichte Dächer ge-

schützt werden. Nach genügend langer Einwirkung wird die so gebildete Salpetererde ausgelaugt, die Lauge eingedampft und bei einer gewissen Concentration mit einer Auflösung von Pottasche vermischt. Die ausgelaugten Salze sind nämlich ein Gemenge von salpetersaurem Kali, salpetersaurem Kalk und salpetersaurer Magnesia. Zur Ueberführung der beiden letzteren in salpetersaures Kali ist kohlensaures Kali nothwendig: es bildet sich durch gegenseitige Zersetzung unlöslicher kohlensaurer Kalk, beziehentlich kohlensaure Magnesia, wogegen salpetersaures Kali in Lösung geht:

$$Ca(NO_3)_2 + K_2CO_3 = CaCO_3 + 2KNO_3.$$

Aus den Laugen wird durch Abdampfen zuerst ein roher, brauner Salpeter gewonnen.

Gegenwärtig wird eine sehr grosse Menge Kalisalpeter aus dem von Chili stammenden salpetersauren Natron (s. dieses) vermittelst des gleichfalls natürlich in Stassfurt in grossen Massen vorkommenden Chlorkalium dargestellt. Man löst beide Salze im Verhältniss ihrer Moleculargewichte in Wasser auf und dampft ein. Bei der entsprechenden Concentration der Lösung scheidet sich Chlornatrium aus, während salpetersaures Kali in der Lösung verbleibt:

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl.$$

Diese Darstellungsweise gründet sich auf die Löslichkeit des Kalisalpeters und des Chlornatriums in heissem Wasser. Die des ersteren nimmt nämlich in heissem Wasser sehr beträchtlich zu (s. oben), während die des Chlornatriums (s. dieses) dadurch nur sehr wenig verändert wird. Aus diesen Gründen setzen sich Chlorkalium und salpetersaures Natron bei der entsprechenden Concentration zu jenen beiden Salzen um (vergl. S. 13).

Der auf die eine oder andere Weise dargestellte Salpeter muss von allen beigemischten Salzen, insbesondere von den Chloriden, befreit werden. Dies geschieht durch Umkrystallisation. Man löst den erhaltenen Rohsalpeter in kochend heissem Wasser auf, giesst die Lösung von dem grösstentheils ungelöst bleibenden Chlornatrium ab und versetzt sie hierauf mit ungefähr ebenso viel heissem Wasser, als sie bereits enthält. Falls es nöthig ist, wird die Lösung durch einen Zusatz von Eiweiss oder Leim geklärt. Diese Stoffe hüllen beim Kochen alle organischen, in der Flüssigkeit schwebenden Körper ein und reissen sie mit sich an die Oberfläche, wodurch ein starker Schaum entsteht, der abgeschöpft wird. Hierauf bringt man die Lösung in die Krystallisationsgefässe und erhält sie durch Rühren in fortwährender Bewegung, um möglichst kleine Krystalle (Salpetermehl) zu erhalten, die in dem Maasse, als sie sich bilden, herausgezogen werden; das Chlornatrium, dessen Löslichkeit durch die Abkühlung sehr wenig verringert wird, bleibt in der Mutterlauge gelöst. Das Salpetermehl kommt nun in entsprechend eingerichtete Waschgefässe und wird hier mit einer concentrirten Lösung

von reinem Salpeter übergossen, welche man nach einiger Zeit ablaufen lässt. Dadurch wird die den Krystallen anhängende Mutterlauge, welche noch Chlornatrium enthält, verdrängt. Diesen Waschprocess heisst man das Decken.

Verwendung.

Der Salpeter findet arzneiliche Verwendung und stand namentlich früher wegen der antiphlogistischen und kühlenden Wirkungen, welche man ihm beilegte, in hohem Ansehen; gegenwärtig scheint es ziemlich gesunken zu sein. Bei grösseren Gaben bewirkt er leicht Appetitlosigkeit, Erbrechen und selbst Darmentzündungen, bei sehr hohen wirkt er giftig.

Ferner wird der Salpeter bei der fabrikmässigen Darstellung der Schwefelsäure (S. 182) und Salpetersäure (S. 230), als Oxydationsmittel, beim Einsalzen des Fleisches, dessen rothe Farbe er erhöht, verwendet, auch bildet er einen Bestandtheil von Feuerwerkssätzen. Seine Hauptanwendung aber findet er zur Fabrikation des Schiesspulvers. Dasselbe ist ein Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle, in Gewichtsverhältnissen, die zwar bei den verschiedenen Pulverarten (Militärpulver, Jagdpulver, Kanonenpulver, Sprengpulver etc.) einige Schwankungen zeigen, aber durchschnittlich nahezu folgende sind: Salpeter 75 Proc., Schwefel 12 Proc. und Kohle 13 Proc. Dieses Gewichtsverhältniss entspricht nahe 2 Mol. Salpeter, 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Kohle. Die explosive Wirkung des Pulvers beruht darauf, dass aus einem kleinen Volumen fester Substanz ein sehr beträchtliches Volumen von Gasen erzeugt wird, welche einen entsprechenden Raum einzunehmen streben. Die Expansionskraft der Pulvergase wird noch sehr erheblich verstärkt durch die heftige Hitze, welche die Folge des Verbrennungsprocesses ist. Noble und Abel bestimmten die Verbrennungstemperatur zu 2200° und das Maximum des Gasdruckes auf 6400 Atmosphären. Erfolgt nun die Verbrennung des Schiesspulvers in einem Flinten- oder Kanonenlaufe, so wird das Projectil mit einer diesem colossalen Drucke entsprechenden Kraft aus dem Rohre getrieben. Die bei der Verpuffung stattfindende Zersetzung wird gewöhnlich durch nachstehende, schematische Formelgleichung ausgedrückt:

Schiesspulver.

$$2 KNO_3 + S + 3 C = K_2S + 3 CO_2 + 2 N.$$

Es würde demnach durch die Verbrennung des Schiesspulvers geradeauf Kohlensäure und Stickgas gebildet, während als fester Rückstand Schwefelkalium verbliebe. In der That aber ist der wirkliche Vorgang ein so complicirter und wird durch Nebenumstände so beeinflusst, dass er nach der Meinung von Noble und Abel selbst durch eine sehr verwickelte chemische Gleichung nicht ausgedrückt werden kann. Das Pulver giebt nämlich beim Abbrennen ein Gemenge von Stickstoff-, Kohlensäure-, Kohlenoxyd-, Wasserstoff-, Schwefelwasserstoff-, Gruben- und Sauerstoffgas, während der feste Rückstand aus schwefelsaurem, schwefligsaurem, kohlensaurem und salpetersaurem Kali, aus

Schwefelkalium, Schwefelcyankalium, Kohle, Schwefel und kohlensaurem Ammonium besteht (Beschlag der Gewehre).

Knallpulver. Ein Gemenge von 3 Thln. Salpeter, 2 Thln. vollkommen trockenem kohlensaurem Kali und 1 Thl. Schwefel bildet das sogenannte Knallpulver, welches, in einem eisernen Löffel erhitzt, zuerst schmilzt und dann mit heftigem Knalle explodirt. Ein Gemenge von 3 Thln. Salpeter, 1 Thl. Schwefelblumen und 1 Thl. Sägespänen stellt den Baumé'schen Schnellfluss dar. Zur Belustigung packt man dieses Gemenge in eine Nussschale und steckt in die Mitte eine kleine Silbermünze, hierauf zündet man es an. Durch die Verbrennungshitze wird die Münze geschmolzen.

Schnellfluss

Chlorsaures Kali. **Chlorsaures Kali.** Kaliumchlorat. (*Kali chloricum*, *K. oxymuriaticum.*) $KClO_3$ oder $\overset{I}{K}O\overset{V}{Cl}O_2$. Es bildet gewöhnlich weisse, perlmutterglänzende Krystallblättchen des monoklinen Systemes, besitzt einen kühlenden, salpeterähnlichen Geschmack, schmilzt bei gelinder Hitze ohne Zersetzung, wird aber bei stärkerer Hitze zersetzt, indem es allmählich allen Sauerstoff abgiebt und sich in Chlorkalium verwandelt. Auf dieser Zersetzung beruht eine vortheilhafte Darstellung des Sauerstoffgases (s. S. 35). Sie wird beschleunigt, wenn man dem chlorsauren Kali Braunstein oder auch wohl Kupferoxyd zusetzt. Das Kaliumchlorat ist in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht löslich; 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 3,3 Thle., bei 100° 60,2 Thle. desselben. Es ist ein noch kräftigeres Oxydationsmittel als der Salpeter, und Gemenge desselben mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, Schwefelantimon explodiren nicht allein beim Erhitzen mit grosser Gewalt, sondern häufig schon bei blossem Stosse oder Schlag. Diese Eigenschaft der chlorsauren Salze wurde bereits bei der Chlorsäure ausführlich erörtert und durch Experimente veranschaulicht.

Das chlorsaure Kali ist ein Kunstproduct; man erhält es, indem man Chlorgas in eine heisse Auflösung von Kaliumhydroxyd leitet. 6 Mol. KOH setzen sich dabei mit 6 At. Chlor in der Weise um, dass 5 Mol. Chlorkalium nnd 1 Mol. Chlorkalium unter Bildung von 3 Mol. Wasser entstehen:

$$6\,KOH + 6\,Cl = 5\,KCl + 3\,H_2O + KClO_3.$$

Wegen seiner schweren Löslichkeit scheidet sich das chlorsaure Kali beim Erkalten krystallinisch ab, während das Chlorkalium zum grössten Theile gelöst bleibt. Durch Umkrystallisiren kann jenes leicht gereinigt werden. Eine andere, billigere Methode der Darstellung ist die von Graham und Liebig vorgeschlagene. Dieselbe stützt sich auf folgende Momente. Leitet man in Kalkmilch Chlorgas ein, so bildet sich zunächst unterchlorigsaurer Kalk und Calciumchlorid:

$$2\,Ca(OH)_2 + 4\,Cl = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Beim Erhitzen verwandelt sich der unterchlorigsaure Kalk in chlorsauren Kalk und Calciumchlorid:

$$3\,Ca(OCl)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 2\,CaCl_2.$$

Ist gleichzeitig Chlorkalium vorhanden, so setzt sich dieses mit dem gebildeten chlorsauren Kalk zu chlorsaurem Kali und Chlorcalcium um:

$$Ca(ClO_3)_2 + 2KCl = 2KClO_3 + CaCl_2.$$

Wie man sieht, stammt der Sauerstoff, welcher zur Verwandlung eines Theiles des eingeleiteten Chlors in Chlorsäure nothwendig ist, bei dieser Methode von dem sehr billigen Kalkhydrat, bei der vorigen wurde er von dem viel theureren Kalihydrat geliefert. Obige drei Formeln lassen sich leicht in eine zusammenziehen:

$$3Ca(OH)_2 + 6Cl + KCl = 3CaCl_2 + KClO_3 + 3H_2O.$$

Durch diese zusammengezogene Formel wird aber die innere Natur des Processes nicht völlig aufgehellt.

Anwendung.

Das chlorsaure Kali dient zur Bereitung des Sauerstoffs, dann zur Herstellung von Feuerwerkskörpern und Zündrequisiten aller Art. So wendet man als Füllmasse für Zündhütchen und Zündspiegel ein Gemenge von chlorsaurem Kali, Schwefel und Schwefelantimon an. Vor Erfindung der phosphorhaltigen Reibzündhölzer diente es zur Fabrikation der Tauchzündhölzer, welche sich entflammten, wenn sie in concentrirte Schwefelsäure getaucht wurden. Die Zündmasse der mit Recht sehr beliebten schwedischen Zündhölzchen besteht gleichfalls aus chlorsaurem Kali und Schwefelantimon; dieselben entzünden sich an der mit amorphem Phosphor bedeckten Reibfläche.

In der Heilkunde findet es in Folge seiner antiseptischen, weil oxydirenden Wirkung eine ausgedehnte Anwendung, so bei der Rachendiphtherie, beim Skorbut, bei Krankheiten des Mundes und der Speiseröhre u. s. w.; dieselbe erfolgt sowohl innerlich als äusserlich, in Form von Mixturen und Gargarismen, bei Geschwüren, insbesondere krebsartigen, wird es auch wohl aufgestreut. In grösseren Dosen wirkt es noch giftiger wie der Salpeter.

Unterchlorigsaures Kali.

Unterchlorigsaures Kali, Kaliumhypochlorit: $KOCl$, ist bis jetzt nur in Lösung bekannt. Es besitzt energisch bleichende Eigenschaften und kommt unter dem Namen *Eau de Javelle* in den Handel.

Man erhält es durch Einleiten von Chlorgas in eine verdünnte kalte Lösung von kohlensaurem Kali, wobei unter Entwickelung von Kohlensäure Chlorkalium und unterchlorigsaures Kali gebildet wird:

$$K_2CO_3 + 2Cl = KCl + KOCl + CO_2.$$

Kieselsaures Kali.

Kieselsaures Kali. Kaliumsilicat. Die Kieselsäure verbindet sich mit Kali in mehreren Verhältnissen; allein es gelingt nicht, irgend eine dieser Verbindungen krystallisirt zu erhalten, so dass die Formel derselben noch nicht genau festgestellt werden konnte. Man erhält solche Verbindung durch Auflösen von amorpher Kieselsäure — auch die natürlich vorkommende Kieselguhre eignet sich hierzu — in Kalilauge;

oder man schmilzt krystallisirte Kieselerde (Quarz, Bergkrystall) mit kohlensaurem Kali und Holzkohlenpulver zusammen. Letzteres bewirkt die völlige Austreibung der Kohlensäure, indem es dieselbe zu Kohlenoxyd reducirt. Zurückgebliebene Kohlensäure äussert stets einen nachtheiligen Einfluss auf die Verbindung. Beim Erwärmen löst sich diese in Wasser und die Lösung stellt das sogenannte Wasserglas dar. Die Auflösung des Wasserglases trocknet auf Holz oder Papier gestrichen zu einem glasartigen Firniss ein, wodurch diese Gegenstände weniger leicht feuerfangend werden. Man wendet daher das Wasserglas an, um Holzwerk, Bedachungen, Vorhänge, Theaterrequisiten, Balletkleider, Coulissen und dergleichen vor Entzündlichkeit zu schützen. In der Stereochromie findet es zur Fixirung von Wandgemälden Anwendung. Imprägnirt man mit Wasserglaslösung Bausteine, so werden diese sehr hart und der Verwitterung weniger zugänglich.

Das kieselsaure Kali ist ein Bestandtheil mancher Glassorten, welche diesem ihre Härte und Schwerschmelzbarkeit verdanken, so unter anderen des böhmischen Glases; ferner ein Bestandtheil vieler Mineralien, insbesondere des Feldspathes. Die Betrachtung dieser Verbindung gehört eigentlich in das Gebiet der Mineralogie; indess nöthigt uns ihre ungemeine Wichtigkeit, darauf näher einzugehen.

Feldspath.

Der **Feldspath** (Orthoklas) krystallisirt in monoklinen Krystallen, die nach zwei rechtwinkelig auf einander stehenden Richtungen spaltbar sind (daher der Name, von ὀρθός, gerade, und κλάω, spalten); ausserdem tritt er in derben, körnigen und dichten Massen auf. Seine empirische Zusammensetzung wird durch die Formel $K_2\,Al_2\,Si_6\,O_{16}$ ausgedrückt. Da eine, den logischen Bedingungen Genüge leistende unitare Theorie der Kieselsäuren bis jetzt fehlt (s. S. 412 bis 416), so legen wir uns jene Formel dualistisch zurecht und schreiben: $K_2O, 3\,SiO_2 + Al_2O_3, 3\,SiO_2$. Der Feldspath kann somit als eine Doppelverbindung von kieselsaurem Kali und kieselsaurer Thonerde betrachtet werden. Unter dem Einflusse von kohlensäurehaltigem Wasser erleidet er nach und nach eine Zersetzung in lösliches kieselsaures Kali und unlösliche kieselsaure Thonerde. Ersteres bedingt zu einem ansehnlichen Theile die Fruchtbarkeit unseres Acker- und Waldbodens. Denn die Pflanze ist nur dann fähig, aus Kohlensäure, Wasser und Ammoniak ihren organischen Leib aufzubauen oder diese anorganischen Verbindungen in organische zu verwandeln, wenn die Anwesenheit gewisser Salze gegeben ist; unter diesen spielen aber die Kalisalze bei den Binnenpflanzen die Hauptrolle. Diese mineralischen Bestandtheile der Pflanzennahrung kann aber nur der Boden liefern, während Wasser, Ammoniak und Kohlensäure zum grösseren Theile aus der Atmosphäre stammen. Man kann sagen, dass der Kaligehalt unseres Ackerbodens fast nur durch Verwitterung von Feldspath und feldspathhaltiger Gebirgsarten, wie Granit, Gneiss, Syenit, beschafft wird. Von hier aus gelangt er in die Pflanze und durch Verbrennung der Pflanze können wir ihn in Form von Pottasche zurückgewinnen.

B. Haloidsalze des Kaliums.

Ihr Charakter ist im Allgemeinen der der Chlor-, Brom-, Jod- und Fluormetalle überhaupt. Sie sind alle in Wasser löslich, krystallisirbar und besitzen einen scharf salzigen Geschmack. Sie schmelzen in der Glühhitze und verflüchtigen sich in noch höherer Temperatur. Sie krystallisiren im regulären Systeme.

Chlorkalium.

Chlorkalium, Kaliumchlorid: KCl. Krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Würfeln, schmeckt wie Kochsalz, ist in Wasser leicht löslich und verknistert beim Erwärmen. Es bildet sich bei der Verbrennung von Kalium im Chlorgase, durch Sättigung von kohlensaurem Kali mit Chlorwasserstoff und durch längeres Erhitzen von chlorsaurem Kali.

Es ist ein Bestandtheil des Meerwassers, der Salzsoolen, der Asche der Pflanzen, der thierischen Flüssigkeiten und Gewebe und ist in den Stassfurter Salzlagern als selbstständiges Mineral (Sylvin) aufgefunden worden.

Bromkalium.

Bromkalium, Kaliumbromid: KBr. (*Kalium bromatum.*) Es krystallisirt in farblosen, luftbeständigen Würfeln und ist überhaupt dem Chlorkalium in allen Stücken sehr ähnlich. Seine Darstellung ist der des Jodkaliums (s. dieses) analog. Durch Chlorgas wird daraus das Brom abgeschieden, mit Braunstein und Schwefelsäure liefert es freies Brom, mit Schwefelsäure allein zunächst Bromwasserstoffsäure (s. S. 147).

Das Bromkalium gehört zu den die Nerventhätigkeit herabsetzenden Arzneimitteln; besonders gerühmt werden seine Wirkungen bei Epilepsie und damit in Verbindung stehenden Psychosen.

Jodkalium.

Jodkalium: KJ. (*Kalium jodatum.*) Es krystallisirt in farblosen Würfeln, die theils klar, theils weiss und porcellanartig undurchsichtig sind, schmeckt stechend salzig und ist in Wasser und Weingeist löslich. In seinem übrigen Verhalten bietet es vollkommene Analogie mit dem Chlor- und Bromkalium dar. Durch Chlor, Brom, durch Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält, und durch activen Sauerstoff wird daraus Jod frei gemacht. Aus letzterem Grunde wendet man Papierstreifen, die mit Stärkekleister, in welchem Jodkalium aufgelöst ist (sogenannter Jodkaliumstärkekleister), bestrichen sind, als empfindliches Reagenz auf activen Sauerstoff an. Ozonometer (s. Seite 103). Uebermangansaures Kali verwandelt es in jodsaures Kali, während gleichzeitig Kaliumhydroxyd und Mangansuperoxydhydrat gebildet werden.

Darstellung.

Es giebt mehrere Methoden zur Gewinnung des Jodkaliums. Die bei der Darstellung dieser Verbindung am häufigsten angewendete besteht darin, Jod bis zur Sättigung in Kalihydrat aufzulösen, wobei sich

:kalium und, analog der Darstellung des chlorsauren Kalis, jodsaures i bildet:

$$6\,KOH + 6\,Cl = 5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2O.$$

Zur Verwandlung des jodsauren Kalis in Jodkalium wird der Lö-g Holzkohle oder Kienruss zugemischt, zum Trocknen verdunstet und Rückstand gelinde geglüht (vergl. Seite 156). Derselbe wird mit sser behandelt, wodurch das Jodkalium aufgelöst und aus der Lösung ch Krystallisation rein erhalten wird. Eine andere ebenfalls häufig Anwendung kommende Methode besteht darin, Jod mit Wasser und enfeile zu behandeln, wobei sich lösliches Eisenjodür bildet, und die ung des letzteren mit kohlensaurem Kali zu zersetzen; es schlägt ı kohlensaures Eisenoxydul nieder, während Jodkalium gebildet wird, ches aus der concentrirten Lösung krystallisirt:

$$FeJ_2 + K_2CO_3 = FeCO_3 + 2\,KJ.$$

Gewöhnlich wendet man so viel Jod an, als nothwendig ist, um enjodürjodid zu erzeugen; beim Präcipitiren mit kohlensaurem Kali let sich dann Eisenoxydul-Oxydhydrat, welche Verbindung leichter ızuwaschen ist als die obige. Das Nähere findet man in chemisch-ırmaceutischen Handbüchern.

Ueber das Vorkommen des Jodkaliums vergl. Jod (S. 153).

Anwendung.

Das Jodkalium wird in der Photographie benutzt, vor allem aber der Arzneikunde. Es ist jene Jodverbindung, welche am häufigsten r innerlichen Anwendung gelangt. Es besitzt in hohem Grade resor-ende und auch fieberwidrige Eigenschaften und wird gegen Geschwülste, üsenerkrankungen und den dadurch bedingten Ausschwitzungen, fer-r gegen alle Formen der secundären und tertiären Syphilis, gegen ırcurial- und Bleivergiftung, acute Lungenentzündung etc. angewendet.

Fluorkalium.

Fluorkalium: KFl. Krystallisirt in farblosen, oft säulenförmig rlängerten Würfeln. Schmeckt scharf salzig und zerfliesst an der ıft rasch. Mit Schwefelsäure übergossen, entwickelt es schon in der ilte Fluorwasserstoff. Seine Lösung in Wasser greift Glas an. Man ıält es durch Sättigung von kohlensaurem Kali mit wässeriger Fluor-sserstoffsäure in Gefässen von Silber oder Platin. Setzt man dem lze nach erfolgter Sättigung eine, der verbrauchten Fluorwasserstoff-ıre gleich grosse, Menge hinzu, so erhält man ein sehr beständiges ıres Fluorid: KFl, HFl, welches erst in der Glühhitze in Fluor-sserstoff und Fluorkalium zerfällt.

Kieselfluorkalium.

Kieselfluorkalium: $(KFl)_2\,SiFl_4$, ist ein weisses, fast unlösliches lver. Wegen der schweren Löslichkeit dieser Verbindung kann die ɜselfluorwasserstoffsäure als Reagens auf Kalisalze dienen.

Verbindungen des Kaliums mit Schwefel.

Kalium verbindet sich mit Schwefel in mehreren Verhältnissen. Man nimmt deren gewöhnlich fünf an, nämlich:

K_2S, Einfach-Schwefelkalium,
K_2S_2, Zweifach-Schwefelkalium,
K_2S_3, Dreifach-Schwefelkalium,
K_2S_4, Vierfach-Schwefelkalium,
K_2S_5, Fünffach-Schwefelkalium.

Kalium und Schwefel zusammengeschmolzen vereinigen sich unter starker Feuererscheinung. Welche Verbindungen dabei gebildet werden, ist von den Mengenverhältnissen der Bestandtheile abhängig. Sämmtliche Verbindungen sind in Wasser löslich; durch Säuren werden sie unter Entbindung von Schwefelwasserstoff zersetzt, die schwefelreicheren, die Polysulfurete, scheiden dabei Schwefel ab.

Einfach-Schwefelkalium.

Einfach-Schwefelkalium. Kaliummonosulfuret: K_2S. Wie es durch Abdampfen aus Lösungen gewonnen wird, ist es eine farblose krystallinische Masse; in geschmolzenem Zustande dagegen ist es dunkelroth und krystallinisch, in Wasser leicht und unter Wärmeentwickelung löslich, an der Luft zerfliesst es, erhitzt verbrennt es zu schwefelsaurem Kali. Durch Glühen eines Gemenges von zwei Theilen schwefelsaurem Kali und einem Theil Kohle wird es in sehr fein vertheiltem Zustande erhalten und stellt dann einen Pyrophor dar, d. h. eine Masse, welche sich an der Luft von selbst entzündet.

Das Einfach-Schwefelkalium entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff ohne Abscheidung von Schwefel:

$$K_2S + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2S.$$

Es reagirt stark alkalisch und ist die stärkste Sulfobase.

Man erhält Einfach-Schwefelkalium durch Glühen von schwefelsaurem Kali und Kohle:

$$K_2SO_4 + 4C = K_2S + 4CO.$$

Eine dem Kaliumhydroxyd proportional zusammengesetzte Verbindung ist das Kaliumhydrosulfid: KSH. Man erhält es, indem man in eine Lösung von Kaliumhydroxyd Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einleitet:

$$KHO + H_2S = KHS + H_2O.$$

Aus der concentrirten Lösung schiesst es in gelbbraunen Krystallen an, enthält aber dann bereits Polysulfurete; im luftverdünnten Raume verdunstet, kann es rein erhalten werden und bildet in diesem Falle farblose Krystalle. Erhitzt man Kalium in Schwefelwasserstoffgas, so bildet es sich unter Entwickelung von Wasserstoff:

$$K + H_2S = KHS + H.$$

Der Vorgang ist analog der Zersetzung des Wassers durch Kalium (s. S. 62). Theilt man eine Lösung von Kalihydrat in zwei gleiche Theile, und sättigt die eine mit Schwefelwasserstoffgas und mischt die andere hinzu, so erhält man eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium nach der Formelgleichung:

$$KSH + KOH = K_2S + H_2O.$$

Fünffach-Schwefelkalium.

Fünffach-Schwefelkalium. Kaliumpentasulfuret: K_2S_5. Es ist eine dunkelgelbbraune, leberfarbene, nach Schwefelwasserstoff riechende, an der Luft zerfliessliche und in Wasser mit gelber Farbe lösliche Masse, die mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt, unter gleichzeitiger Fällung von weissem pulverförmigem Schwefel (Schwefelmilch s. S. 169). Seine Zersetzung durch Salzsäure veranschaulicht die Gleichung:

$$K_2S_5 + 2HCl = 2KCl + H_2S + 4S.$$

Es besitzt bitteren Geschmack und alkalische Reaction. Rein erhält man das Fünffach-Schwefelkalium, wenn man das Monosulfuret mit der entsprechenden Menge Schwefel zusammenschmilzt.

Die Schwefelleber (*Hepar Sulfuris kalinum*, *Kalium sulfuratum*) der älteren Pharmocopöen ist ein Gemenge von grösstentheils Fünffach-Schwefelkalium mit schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Kali. Man erhält dieselbe, wenn man kohlensaures Kali und Schwefel in den vorgeschriebenen Verhältnissen zusammenmischt und das Gemenge in einem geräumigen Tiegel schmilzt. Anfangs schäumt die Masse stark auf, weil Kohlensäure entweicht; wenn sie in ruhigen Fluss gekommen ist, wird sie auf ein Blech gegossen, nach dem Erstarren zerschlagen und aufbewahrt. Lässt man die Bildung von unterschwefligsaurem Kali unberücksichtigt, so kann der Process durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$4K_2CO_3 + 16S = 3K_2S_5 + K_2SO_4 + 4CO_2.$$

Anwendung.

Die Schwefelleber wird meistens nur äusserlich zu Bädern verwendet, bei Quecksilber- und namentlich Bleivergiftungen manchmal auch innerlich. Es bilden sich dann die unlöslichen Schwefelverbindungen dieser Metalle. Silberne Gegenstände, welche man am Leibe trägt, werden nach dem Gebrauche von Schwefelbädern durch Bildung von Schwefelsilber geschwärzt.

Legirungen des Kaliums.

Das Kalium legirt sich mit beinahe allen Metallen. Diese Legirungen werden theils auf galvanischem Wege erhalten, theils direct durch Zusammenbringen der betreffenden Metalle oder ihrer Oxyde mit

Kalium, theils endlich durch Reduction der Oxyde mittelst Kohle bei Gegenwart des Kaliums. Im Allgemeinen entwickeln sie aus dem Wasser Wasserstoffgas unter Oxydation des Kaliums und Zurücklassung des anderen Metalls.

Kennzeichen der Kalisalze.

Kennzeichen der Kalisalze. Die Kalisalze ertheilen einer nicht leuchtenden Gasflamme eine violette Färbung. Durch die gleichzeitige Anwesenheit von Natronsalzen wird dieselbe verdeckt; in diesem Falle beobachtet man die Flamme durch ein Kobaltglas oder ein mit Indigolösung gefülltes Glasprisma; dadurch wird die gelbe Farbe der Natronflamme absorbirt und das charakteristische Violett der Kaliflamme tritt deutlich hervor. Viel empfindlicher ist die spectroskopische Untersuchung, worüber später berichtet werden wird.

Da überchlorsaures und saures weinsaures Kali in Wasser schwer löslich sind, so bringen Ueberchlorsäure und Weinsäure in den Lösungen der Kalisalze Niederschläge hervor; die Lösungen dürfen aber nicht zu verdünnt sein. Platinchlorid erzeugt einen gelben krystallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, welches in Wasser wenig, in Alkohol gar nicht löslich ist. Auch Kieselfluorwasserstoffsäure kann als Reagens für Kalisalze dienen (S. 421).

Natrium.

Symb. Na. Atomgewicht = 23. Volumgewicht (Wasser = 1) 0,972.
Einwerthig.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Die Eigenschaften des Natriums zeigen mit denen des Kaliums sehr grosse Uebereinstimmung. Wie dieses ist es ein silberglänzendes, bei gewöhnlicher Temperatur wachsweiches Metall, welches an der Luft, indem es sich oxydirt, sogleich anläuft und das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Heftigkeit zersetzt. Seine von denen des Kaliums abweichenden Eigenschaften sind folgende: es schmilzt erst bei 95,6^0, hat ein höheres Volumgewicht und entzündet sich auf Wasser geworfen nicht. Es fährt dabei auf dem Wasser umher, indem es mit Heftigkeit Wasserstoff entwickelt und löst sich endlich als Natriumhydroxyd auf, welches dem Wasser stark alkalische Reaction ertheilt. Man kann übrigens die Entzündung bewirken, wenn man das Natrium verhindert, seinen Platz zu verlassen. Dies erreicht man, wenn man auf die Oberfläche des Wassers einen Bogen Filtrirpapier und auf dieses das Natrium legt, oder, wenn man das Wasser durch Kochen mit Stärke verdickt. Es verbrennt dann das Natrium mit intensiv gelber Flamme. Aber auch hier ist es, wie beim Kalium, vorzüglich der Wasserstoff, welcher brennt, und dessen Flamme durch das in Folge der dabei erzeugten Hitze verdampfende und mitverbrennende Natrium gelb gefärbt erscheint.

An der Luft erhitzt, verbrennt das Natrium mit gelber Flamme zu Natriumoxyd, bei Luftabschluss zur Rothgluth gebracht, verwandelt es sich in Dampf und lässt sich destilliren. Wird Natrium in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, so findet Absorption des Wasserstoffs bei 300° statt und man erhält die Wasserstoffverbindung Na_2H als eine silberweisse Masse von 0,959 Volumgewicht. Bei 421° wird die Verbindung durch Dissociation wieder in ihre Elemente zerlegt.

Sein übriges Verhalten stimmt mit dem des Kaliums völlig überein. Wie dieses muss es unter Steinöl aufbewahrt werden.

Vorkommen. Die Eigenschaften des Natriums schliessen sein Auftreten als solches in der Natur aus; dagegen sind seine Verbindungen sehr verbreitet.

Vorkommen.

Darstellung. Man erhält es nach ähnlichen Methoden wie das Kalium. Die gewöhnlichste Methode besteht darin, ein Gemenge von kohlensaurem Natron und Kohle in dem zur Darstellung des Kaliums dienenden Apparate bis zur Rothgluth zu erhitzen. Die Reduction geht leichter wie beim Kalium von statten. Das reducirte Natrium destillirt über und sammelt sich in erstarrenden kugeligen Tropfen unter dem Steinöl der Vorlage an. Gewöhnlich wird es dann in Stangen gegossen.

Darstellung.

Geschichtliches. Obwohl Natriumverbindungen in den ältesten Zeiten gekannt und im Gebrauche waren — schon in den Büchern des alten Testamentes wird eine Substanz unter dem Namen *neter* erwähnt, welche als unser kohlensaures Natron anzusprechen ist —, so gelang es doch erst Duhamel 1736 nachzuweisen, dass Kali und Natron verschiedene Körper seien. 1807 isolirte H. Davy das Metall.

Geschichtliches.

Verbindungen des Natriums.

Natrium und Sauerstoff.

Wir kennen zwei Oxyde des Natriums:

	Natrium		Sauerstoff
Na_2O, Natriumoxyd	46	:	16
Na_2O_2, Natriumsuperoxyd . . .	46	:	32.

Natriumoxyd.

Na_2O. Moleculargewicht = 62.

Eigenschaften und Darstellung des Natriumoxyds stimmen mit denen des Kaliumoxyds überein.

Natriumhydroxyd.

Natronhydrat. Aetznatron (*Natrum causticum*).

$NaOH$. Moleculargewicht = 40.

Eigenschaften.

Die Eigenschaften des Natronhydrats stimmen mit denen des Kalihydrats überein. Es ist jedoch nicht so zerfliesslich wie dieses und verwandelt sich allmählich an der Luft in kohlensaures Natron, ein ebenfalls nicht zerfliessliches Salz. Die wässerige Lösung des Natronhydrats führt den Namen Aetznatronlauge (*Liquor Natri caustici*). Aus sehr concentrirter Lösung scheiden sich bei niederer Temperatur rhombische Prismen von krystallisirtem Natriumhydroxyd von der Formel $2NaOH + 7H_2O$ aus, welche bei $+ 6^0$ schmelzen.

Darstellung.

Darstellung. Auch die Darstellung des Natriumhydroxyds ist der des Kaliumhydroxyds vollkommen analog: man kocht eine Auflösung von kohlensaurem Natron mit Calciumhydroxyd (gelöschtem Kalk):

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3.$$

Das feste Aetznatron erhält man daraus durch Abdampfen und Schmelzen.

Anwendung.

Das Aetznatron ersetzt zu technischen Zwecken das theure Aetzkali vollkommen; in der Pharmacie dient es zur Herstellung der medicinischen Seife. In der Heilkunde findet es keine Anwendung.

Natriumsalze.

Syn. Natronsalze.

A. Sauerstoffsalze; die wichtigeren sind folgende:

Kohlensaures Natron. Eigenschaften.

Neutrales kohlensaures Natron, neutrales kohlensaures Natrium (*Natrum carbonicum*, *Carbonas Sodae*), Natriumcarbonat:

$Na_2CO_3 + 10H_2O$ oder $\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\overset{NaO}{NaO}}} \overset{\text{IV}}{C}O + 10H_2O$. Dieses durch seine zahlreichen Anwendungen sehr wichtige und in der Technik und den Gewerben unter dem Namen Soda bekannte Salz bildet grosse, farblose, monokline Krystalle, welche 62,9 Proc. Krystallwasser enthalten. An der Luft verwittern die Krystalle sehr schnell, indem sie dabei undurchsichtig werden und zu einem weissen Pulver zerfallen. Wie überhaupt, so ist auch hier das Verwittern darin begründet, dass das die Krystallgestalt bedingende Krystallwasser entweicht und der Krystall somit zerfällt. Erwärmt schmilzt das Salz anfänglich in seinem Krystallwasser und wird dann zu wasserfreiem Salze, indem alles Wasser ausgetrieben

wird (calcinirte Soda). In Wasser ist es leicht löslich; bei einer Temperatur von + 36° tritt das Maximum von Löslichkeit ein. Lässt man es aus warmer Lösung krystallisiren, so krystallisirt es mit 7 Mol. Krystallwasser. Bis zur Rothgluth erhitzt, schmilzt es zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Es schmeckt und reagirt alkalisch.

Vorkommen. Das kohlensaure Natron findet sich an einigen Orten der Erde, so namentlich in Ungarn und Armenien, im Wasser gewisser kleiner Seen, welche beim Verdunsten während der heissen Jahreszeit Salzmassen absetzen, die neben schwefelsaurem Natron und Chlornatrium viel kohlensaures Natron enthalten. Solche Natronseen finden sich in Aegypten, Centralafrika, Armenien, Persien, in den Ebenen längs des Kaspischen und Schwarzen Meeres u. s. w. In anderen Gegenden wittert es in grosser Menge aus der Erde aus, und ist auch aus Mauern auswitternd beobachtet worden. Das Natron ist ferner für alle Strand-, Meer- und Steppengewächse ein so charakteristischer Bestandtheil, wie das Kali für die eigentlichen Binnenpflanzen. Es ist darin in Form von Salzen, an organische Säuren gebunden, vorhanden, die sich beim Verbrennen in kohlensaures Natron umwandeln. Von den Strandgewächsen sind die Salsola-, Salicornia- und Atriplexarten besonders reich daran. Die nach Verbrennung dieser Pflanzen zurückbleibende, graue, steinartige Asche kam früher unter dem Namen rohe Soda in den Handel. Die beste Sorte davon war die Barilla-Soda von Alicante, welche 25 bis 30 Proc. kohlensaures Natron enthielt, dann kam die Salicor von Narbonne mit circa 14 Proc. Am ärmsten ist die Asche von Seetangen; die aus der Normandie und der Bretagne kam unter dem Namen Varek, die aus Grossbritannien und Schottland unter dem Namen Kelp in den Handel (s. S. 153).

Vorkommen.

Darstellung. Gegenwärtig gewinnt man den grössten Theil der Soda durch ein Verfahren, welches ebenso sinnreich als ökonomisch ist, und die sogenannte natürliche Soda entbehrlich macht. Dieses von Leblanc und Dizé entdeckte und gewöhnlich nach ersterem benannte Verfahren ist in seinen Grundzügen folgendes:

Darstellung.

Man verwandelt Kochsalz, d. i. Chlornatrium, durch Behandlung mit Schwefelsäure in schwefelsaures Natron, wobei als Nebenproduct Chlorwasserstoff entsteht. Das so gewonnene schwefelsaure Natron wird in eigens construirten Flammöfen, den Sodaöfen, durch ein Gemenge von kohlensaurem Kalk und Kohle zersetzt. Durch die Kohle wird das schwefelsaure Natron zu Schwefelnatrium reducirt und dieses setzt sich mit dem kohlensauren Kalk zu Schwefelcalcium und kohlensaurem Natron um.

In dem Process der Sodabereitung können demnach drei Phasen unterschieden werden; von diesen fallen aber die beiden letzten in der Ausführung zusammen.

I. In der ersten Phase wird Kochsalz in schwefelsaures Nat verwandelt:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

II. In der zweiten Phase wird das schwefelsaure Natron d Kohle zu Schwefelnatrium reducirt, während der Kohlen zu Kohlenoxyd oxydirt wird:

$$Na_2SO_4 + 4\,C = 4\,CO + Na_2S.$$

III. In der dritten wird das Schwefelnatrium durch kohlensa Kalk in kohlensaures Natron und Schwefelcalcium umges

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS.$$

Dies ist in grossen Umrissen das Wesen des Processes der S fabrikation. Doch wird durch unsere Formeln derselbe nicht in seinen Einzelheiten, was ja aus ganz allgemeinen Gründen (vergl. S gar nicht erwartet werden kann, klargelegt. Insbesondere ist he zuheben, dass sich nicht glattweg nur Schwefelcalcium bildet: es b sich vielmehr eine unlösliche Doppelverbindung von Calciumoxyd Schwefelcalcium, ein Calciumoxysulfuret: $3\,CaS, CaO$, weshalb a nehmen ist, dass ein Theil der Kohle auch auf einen Theil des ko sauren Kalkes einwirkt, wahrscheinlich im Sinne der Gleichung:

$$CaCO_3 + C = CaO + 2\,CO.$$

Berücksichtigen wir diesen Umstand in der Gleichung, so dürften di Phase II. und III. unterschiedenen Processe besser durch nachsteh complicirtere interpretirt werden:

$$3\,Na_2SO_4 + 4\,CaCO_3 + 13\,C = 3\,Na_2CO_3 + 3\,CaS, CaO + 1$$

Aber auch diese enthält nicht Alles, was zu wissen nothw wäre; insbesondere besagt sie nichts über die Art der Entstehun Calciumoxyds. Man sieht, was wiederholt hervorgehoben wurde, hier, dass unsere Formeln und Gleichungen nicht buchstäblich zu stehen sind: es sind Schemata, die das Wesen unserer chemischen cesse auf allgemein gültige Principien zurückführen, aber nicht erschöpfend ausdrücken.

Die durch diese Operationen gebildete, steinharte, geschmo Masse wird mit Wasser ausgelaugt, welches kohlensaures Natron etwas kaustisch gewordene Soda (Aetznatron) löst, während die Do verbindung von Schwefelcalcium und Kalk ungelöst bleibt. Durch dampfen der Laugen wird die Soda krystallisirt erhalten.

Nach einem im Princip mit dem Leblanc'schen übereinstimm Verfahren wird gegenwärtig aus Chlorkalium kohlensaures Kali fabrik dargestellt (vergl. S. 488).

Ammoniak-Sodaprocess.

Ammoniak-Sodaprocess. Unter diesem Namen kommt dings ein Verfahren zur Sodabereitung in Aufnahme, welches im W lichen auf der Umsetzung einer Lösung von Chlornatrium mit s

kohlensaurem Ammonium unter hohem Drucke in saures kohlensaures Natron und Salmiak beruht. Zunächst wird durch Einleiten von Kohlensäure in Ammoniakliquor bis zur Sättigung saures kohlensaures Ammonium bereitet:

$$H_3N + CO_2 + H_2O = (H_4N)HCO_3.$$

Man bringt sodann eine gesättigte Lösung von Chlornatrium mit dem sauren kohlensauren Ammon in Wechselwirkung, wobei saures Natriumcarbonat und Salmiak entstehen:

$$(H_4N)HCO_3 + NaCl = H_4NCl + NaHCO_3.$$

Das wegen seiner Schwerlöslichkeit sich ausscheidende saure Natriumcarbonat wird von der Salmiaklösung getrennt und für sich erhitzt, wobei es in neutrales Natriumcarbonat (Soda) übergeht:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Die bei der letzten Operation entweichende Kohlensäure wird zur Umwandlung des aus dem Salmiak wiedergewonnenen Ammoniaks in Ammoniumbicarbonat verwendet; oder es wird auch wohl das Chlorammonium durch Calciumcarbonat direct in kohlensaures Ammonium zurückverwandelt. Auf diese Weise wird das zersetzte Ammoniumbicarbonat immer wieder regenerirt.

Die Sodafabrikation nach dem Ammoniakverfahren wurde vor circa 50 Jahren von Dyer und Hemming, welche in England ein Patent dafür nahmen, vorgeschlagen. Ob ihr Verfahren praktisch angewendet worden ist und mit welchem Erfolge, ist nicht zur Kenntniss gelangt. 1866 begann E. Solvay in einer belgischen Fabrik Ammoniaksoda zu produciren. Von dieser Zeit an kam das Verfahren in Aufschwung; zahlreiche Verbesserungen wurden angegeben und Patente dafür gelöst. In dieser Hinsicht sind besonders M. Honigmann, A. R. Pechiney, Ch. de Montblanc und Goulard, Schlösing, Solvay, Schüchtermann u. A. zu nennen.

Ueber eine dritte Methode der Fabrikation der Soda aus Kryolith vergl. unter Fluoraluminium — Fluornatrium.

Die Sodafabrikation ist einer der wichtigsten Zweige der chemischen Industrie und liefert ein prägnantes Beispiel des Ineinandergreifens der chemisch-technischen Operationen. Bei der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Verfahren gewinnt man Salzsäure in so enormen Massen, dass ihre geeignete Condensation und Verarbeitung anfänglich auf nicht geringe Schwierigkeiten stiess. Dieselbe wird entweder als solche verkauft oder sie wird grösstentheils und meist in der Fabrik selbst verwerthet, indem man daraus mittelst Braunstein Chlor entwickelt und Chlorkalk fabricirt. Da zur Umwandlung des Kochsalzes in schwefelsaures Natron Schwefelsäure erforderlich ist, so fabriciren die Sodafabrikanten diese Säure, statt sie von auswärts zu beziehen, meist selbst, so dass also bei einem derartigen Betriebe Salzsäure, Chlorkalk, Soda,

schwefelsaures Natron und Schwefelsäure dargestellt und verwerthet werden.

Im Allgemeinen dient die Soda denselben Zwecken wie die Pottasche; doch ist ihre Anwendung wegen des viel billigeren Preises eine weit ausgedehntere; die ausgedehnteste findet sie in der Seifen- und Glasfabrikation. Ausserdem wird sie in der analytischen und praktischen Chemie vielfach gebraucht. In der Heilkunde findet sie fast nur äusserlich, zu Waschungen, Inhalationen und Bädern, Anwendung; zum innerlichen Gebrauche dient meist das folgende Präparat:

Natriumbicarbonat.

Saures kohlensaures Natron. Saures kohlensaures Natrium. Natriumbicarbonat (*Natrum bicarbonicum, Bicarbonas Sodae*), $HNaCO_3$, $\begin{matrix} \overset{I}{Na}O \\ HO \end{matrix} \overset{IV}{C}O$. Es bildet kleine, farblose, durchsichtige, in Wasser schwierig lösliche Krystalle. Im Uebrigen besitzt es ähnliche Eigenschaften und wird auf gleiche Weise dargestellt wie das entsprechende Kalisalz.

Es ist ein Bestandtheil sehr vieler Mineralwässer, namentlich der sogenannten Säuerlinge und Stahlquellen.

Am einfachsten erhält man es durch Sättigen eines innigen Gemenges von 1 Thl. krystallisirtem und 3 Thln. entwässertem, neutralem kohlensaurem Natron mit Kohlensäuregas. Man benutzt dazu bei der fabrikmässigen Darstellung die aus gährenden Flüssigkeiten (Bier, Wein) sich entwickelnde, oder auch die an manchen Orten dem Erdboden entströmende Kohlensäure. Bei dem Ammoniaksodaprocesse wird, wie wir vorhin gesehen haben, das saure Salz vor dem neutralen erhalten, wodurch selbstverständlich die angegebenen Darstellungsweisen nur noch theoretische Bedeutung besitzen.

Das Natriumbicarbonat wird vorzugsweise in der Medicin angewendet, insbesondere bei falscher Säurebildung im Magen, bei entzündlichen, acuten und chronischen Krankheiten der Athmungswerkzeuge, bei Gallenstein- und Harnsteinbildung. Es ist ein Hauptbestandtheil der Mineralwässer von Ems, Bilin, Fachingen, Giesshübel, Karlsbald etc. und der sogenannten Brausepulver.

Natriumsesquicarbonat.

Anderthalb-kohlensaures Natron. Natriumsesquicarbonat: $Na_2CO_3, 2NaHCO_3 + 2H_2O$. Es kann als eine moleculare Verbindung von neutralem und saurem Natriumcarbonat betrachtet werden. Dieses Salz stellt grosse, an der Luft nicht verwitternde, gewöhnlich sehr harte, monokline Krystalle dar, welche in zwei Sodasorten enthalten sind, von welchen die eine unter dem Namen Trona, die andere unter Urao in den Handel kommt. Erstere stammt aus den Natronseen Aegyptens, letztere aus denen Mexicos und Columbiens. Sie enthalten neben Natriumsesquicarbonat wechselnde Mengen von schwefelsaurem Natron und Chlornatrium.

Schwefelsaures Natron.

Neutrales schwefelsaures Natron. Neutrales schwefelsaures Natrium (*Natrum sulfuricum, Sulphas Sodae, Sal mirabile Glauberi*).

Natriumsulfat, Glaubersalz: $Na_2SO_4 + 10H_2O, \overset{I}{NaO} \atop \underset{I}{NaO} \overset{VI}{SO_2} + 10H_2O$.

Es kommt in den Handel in Form grosser, durchsichtiger, klarer, monokliner Krystalle, die 55,76 Proc. Krystallwasser enthalten. An der Luft verwittern die Krystalle und zerfallen zu einem weissen Pulver, indem sie ihr Krystallwasser verlieren. Beim Erhitzen schmelzen sie sehr leicht darin und verlieren bei fortgesetztem Erhitzen es gänzlich; es bleibt wasserfreies Salz zurück. In Wasser ist es leicht löslich. Das Maximum seiner Löslichkeit liegt bei + 33°; von diesem Punkte an nimmt mit steigender Temperatur die Löslichkeit wieder ab. Krystallisirt das Glaubersalz unter gewöhnlichen Bedingungen aus seiner Lösung bei einer unter + 20° liegenden Temperatur, so krystallisirt es mit 10 Mol. Krystallwasser. Krystallisirt es aber bei höheren Temperaturen, so scheidet es sich wasserfrei ab. Wird eine bei + 33° gesättigte Lösung bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ebenfalls wasserfreies Salz als feines Pulver aus.

Das Glaubersalz bildet sehr gern übersättigte Lösungen. Aus bei höherer Temperatur dargestellten Lösungen krystallisirt nämlich beim Erkalten nicht diejenige Menge des Salzes aus, welche seiner Löslichkeit bei niederer Temperatur entspricht. Wirft man nun in eine also übersättigte Glaubersalzlösung einen Krystall desselben Salzes oder berührt man ihre Oberfläche mit einem Glasstabe oder wirft man sonst einen eckigen und rauhen Körper hinein etc., so tritt sofort durch die ganze Flüssigkeit Krystallisation ein und diese erstarrt binnen Kurzem zu einem Krystallbrei; dabei tritt eine starke Wärmeentwickelung auf. Merkwürdig ist es, dass die Krystallisation nicht eintritt, wenn man das Ende des Glasstabes, mit welchem man die Oberfläche berühren will, zuvor glüht. Solche übersättigte Lösungen können Monate lang aufbewahrt werden, wenn man sie in dem Aufbewahrungsgefässe selbst darstellt und dasselbe hierauf gut verkorkt ruhig stehen lässt.

Wasserfreies schwefelsaures Natron mit schwefelsaurem Kali zu gleichen Moleculargewichten zusammengeschmolzen, giebt eine glasige amorphe Masse, die, in siedend heissem Wasser gelöst, beim Erkalten unter lebhafter Lichtentwickelung ein krystallisirtes Doppelsalz absetzt.

Das schwefelsaure Natron ist ein Bestandtheil vieler Mineralwässer und Salzsoolen, auch finden sich geringe Mengen desselben im Meerwasser, in thierischen Flüssigkeiten, namentlich im Blute. Ganze Gebirgsmassen bildend, findet es sich mit Gyps, Kochsalz und Bittersalz in Spanien, im Ebrothale bei Madrid. Man erhält es direct durch Sättigung von Natriumhydroxyd oder kohlensaurem Natron mit Schwefelsäure. Es wird aber auf solche Weise nie dargestellt, da, wie wir S. 503 gesehen haben, es im Grossen fabrikmässig bei der Sodafabrikation durch Zersetzung von Kochsalz und Schwefelsäure und bei mehreren anderen chemisch-technischen Processen als Zwischen- oder Nebenpro-

duct gewonnen wird. Auch aus der Mutterlauge der Salzsoolen erhält man es.

Verwendung.

Technisch wird das schwefelsaure Natron bei der Soda-, Glas- und Ultramarinfabrikation verwendet. In der Heilkunde dient es als billiges und relativ leicht zu nehmendes und angenehm wirkendes Abführmittel.

Saures Natriumsulfat.

Saures schwefelsaures Natron. Saures schwefelsaures Natrium. Saures Natriumsulfat, $NaHSO_4$, $\overset{NaO}{HO}\overset{vi}{S}O_2$. Es wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von neutralem schwefelsaurem Natron noch ebenso viel Schwefelsäure setzt, als es bereits enthält und zur Krystallisation verdampft. Bei gewöhnlicher Temperatur scheiden sich lange, monokline Krystalle ab, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen verliert es zuerst sein Krystallwasser, dann geht es in dischwefelsaures Natron (s. S. 187) über, noch weiter erhitzt giebt es die Hälfte seines Säuregehaltes ab und das neutrale Salz bleibt zurück.

Unterschwefligsaures Natron.

Unterschwefligsaures Natron. Natriumhyposulfit. Thioschwefelsaures Natron: $Na_2S_2O_3$, $\left.\begin{matrix}NaO\\ \overset{II}{NaS}\end{matrix}\right\}\overset{VI}{S}O_2 + 5H_2O$. Es bildet grosse, wasserhelle, schiefe, luftbeständige Säulen, die anfangs kühlend, hinterher bitter schmecken. Vorsichtig erhitzt, schmilzt das Salz und verliert sein Krystallwasser; stärker erhitzt, zersetzt es sich in Schwefelnatrium und schwefelsaures Natron. An der Luft stark erhitzt, brennt es mit blauer Schwefelflamme; im Rückstande befindet sich dann schwefelsaures Natron. Es löst sich leicht in Wasser; die wässerige Lösung setzt in verschlossenen Gefässen Schwefel ab und verwandelt sich in schwefligsaures Natron:

$$Na_2S_2O_3 = Na_2SO_3 + S;$$

lässt man Luft hinzutreten, so oxydirt sich das schwefligsaure Natron zu schwefelsaurem. Behandelt man die concentrirten Lösungen mit einer stärkeren Säure, so entwickelt sich schweflige Säure unter Aufbrausen und Schwefel scheidet sich ab.

Man erhält diese Verbindung, wenn man eine Lösung von schwefligsaurem Natron zum Kochen erhitzt und so lange Schwefelblumen einträgt, als diese noch gelöst werden; oder, wenn man eine Lösung von schwefligsaurem Natron mit einer heiss gesättigten Lösung von Schwefel in Natronlauge vermischt.

Man wendet es in der Photographie an, um die in der Camera durch die Einwirkung des Lichtes nicht veränderten Antheile von Chlor- und Jodsilber, welche Verbindungen in unterschwefligsaurem Natron löslich sind, hinwegzunehmen. Auch zur Entfernung des in mit Chlor gebleichten Zeugen oder Papierstoffen rückständigen Chlors wird es benutzt. Seine Wirkung beruht hier darauf, dass es sich mit Chlor bei Gegenwart von Wasser in Salzsäure und schwefelsaures Salz umsetzt; daher der Name Antichlor, unter welchem es in den Handel kommt.

Salpetersaures Natron. Salpetersaures Natrium. Natriumnitrat (*Natrium nitricum*, *Nitras Sodae*). Chilisalpeter. $NaNO_3$ oder $NaO\overset{v}{N}O_2$. Es krystallisirt in zuweilen würfelähnlichen Rhomboëdern und hat daher auch den Namen cubischer oder Würfelsalpeter erhalten. Seine Eigenschaften stimmen mit denen des Kalisalpeters überein und es wird auch im Allgemeinen wie dieser angewendet. Namentlich wird es seines niedrigen Preises halber gegenwärtig sehr häufig zur Bereitung der Salpetersäure gebraucht (s. S. 231). Auch Kalisalpeter kann man daraus gewinnen, entweder nach der S. 491 angegebenen Methode oder auch, indem man Lösungen von salpetersaurem Natron und Pottasche vermischt. Es bildet sich dabei kohlensaures Natron und salpetersaures Kali, welch letzteres sich beim vorsichtigen Eindampfen und Abkühlen der eingedampften Lösung in Krystallen ausscheidet:

Salpetersaures Natron. Eigenschaften.

$$2NaNO_3 + K_2CO_3 = 2KNO_3 + Na_2CO_3.$$

In dem rohen Chilisalpeter sind kleine Mengen Jod in Form von Jodnatrium und jodsaurem Natron enthalten, die in den durch Umkrystallisation erhaltenen Mutterlaugen gelöst bleiben. Diese Mutterlaugen werden gegenwärtig auf Jod verarbeitet (s. S. 153).

Verwendung.

Zur Fabrikation des Schiesspulvers eignet sich das salpetersaure Natron nicht, da es aus der Luft Wasser anzieht, also hygroskopisch ist und in Folge dessen sich ein daraus bereitetes Schiesspulver weniger leicht entzündet. In der Heilkunde wird es an Stelle des Kalisalpeters häufig gebraucht; es wirkt milder und ist namentlich weniger giftig.

Das salpetersaure Natron findet sich in der Provinz Tarapaca und in der Wüste Atacama in Südamerika, an der Grenze von Chili und Peru, in ungeheuren Quantitäten; die dortigen Lager besitzen eine Mächtigkeit von zwei bis drei Fuss und erstrecken sich über mehr als 30 Meilen. Von diesem Vorkommen rührt der Name Chilisalpeter her.

Vorkommen.

Natriumsalze der Phosphorsäuren. Wir haben hier die Natriumsalze der gewöhnlichen oder dreibasischen Phosphorsäure, dann der Pyro- und schliesslich der Metaphosphorsäure zu unterscheiden.

Natriumsalze der Phosphorsäuren

Einfach - saures phosphorsaures Natron. Einfach-saures Natriumphosphat. Dinatriumhydrophosphat. Phosphorsaures Natron der Officinen. (*Natrum phosphoricum.*)

Phosphorsaures Natron.

$$Na_2HPO_4 + 12H_2O,\ \left.\begin{matrix} NaO \\ NaO \\ HO \end{matrix}\right\}\overset{v}{P}O + 12H_2O.$$

Dieses Salz bildet grosse, klare, leicht verwitternde Krystalle von kühlend salzigem Geschmacke und alkalischer Reaction. Seine 12 Mol. Krystallwasser, dem Gewichte nach 60,33 Proc. des Salzes, gehen schon beim Erwärmen bis auf 100° fort. Lässt man das Salz bei + 31° krystallisiren, so enthält es dann nur 9 Mol. Wasser. Mit salpetersaurem Silber giebt dieses Salz einen gelben Niederschlag von neutralem phosphorsaurem Silber, in der Lösung befindet sich salpetersaures Natron

und freie Salpetersäure, welch letztere ihr eine saure Reaction ertheilt. Den Vorgang erklärt die Gleichung:

$$Na_2HPO_4 + 3\,AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 2\,NaNO_3 + HNO_3.$$

Dieses Salz findet sich in mehreren thierischen Flüssigkeiten, namentlich auch im Harne. Man erhält es durch Sättigen reiner, oder aus Knochen bereiteter dreibasischer Phosphorsäure mit kohlensaurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction und Abdampfen, wobei es sich in Krystallen abscheidet.

Anwendung.

Das Salz ist officinell und wird als ein gelinde abführendes kühlendes Mittel gebraucht. Zu berücksichtigen ist sein Verhalten zur Harnsäure, von der es etwas mehr als andere Salze zu lösen vermag (Binz).

Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Natronlauge, so wird auch das dritte Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt und man erhält:

Neutrales phosphorsaures Natron.

Neutrales phosphorsaures Natron, Trinatriumphosphat: $Na_3PO_4 + 12\,H_2O, \left.\begin{matrix}NaO\\NaO\\NaO\end{matrix}\right\}\overset{v}{P}O + 12\,H_2O$. Es bildet dünne, sechsseitige Prismen, die schon unter 100° im Krystallwasser schmelzen. Die Lösung reagirt stark alkalisch und absorbirt an der Luft Kohlensäure, wodurch kohlensaures Natron und das vorige Salz gebildet wird.

Natriumdihydrophosphat.

Zweifach-saures phosphorsaures Natron, Natriumdihydrophosphat, $NaH_2PO_4 + H_2O$, $\left.\begin{matrix}NaO\\HO\\HO\end{matrix}\right\}\overset{v}{P}O + H_2O$. Dieses Salz erhält man, indem man dem einfach-sauren Salze so viel Phosphorsäure zusetzt, bis in einer Probe der Flüssigkeit Chlorbaryum keine Fällung mehr hervorbringt. Aus der abgedampften Flüssigkeit krystallisirt das Salz in rhombischen Säulen, die in Wasser leicht löslich sind und deren Lösung sauer reagirt.

Natriumpyrophosphat.

Neutrales pyrophosphorsaures Natron. Natriumpyrophosphat, $Na_4P_2O_7 + 10\,H_2O$, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}N_2O_2\\N_2O_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\overset{v}{P}O\\\overset{v}{P}O\end{matrix}\end{matrix}\right\}O + 10\,H_2O$. Es bildet farblose, an der Luft nicht verwitternde Krystalle, die in Wasser nicht so leicht löslich sind wie das einfach-saure phosphorsaure Natron. Die Lösung reagirt alkalisch und giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, der dann das entsprechende Silbersalz enthält:

$$Na_4P_2O_7 + 4\,AgNO_3 = 4\,NaNO_3 + Ag_4P_2O_7.$$

Man erhält Natriumpyrophosphat durch Glühen des einfach-sauren Natronsalzes der dreibasischen Phosphorsäure. Man hat sich diese Umwandlung so vorzustellen, dass zwei Molecüle dieses Salzes sich zusammenlegen, während 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff in Form von Wasser austreten:

$$2\,Na_2HPO_4 - H_2O = Na_4P_2O_7.$$

In der Glühhitze schmilzt es zu einem durchsichtigen Glase. Auch das saure pyrophosphorsaure Natron: $Na_2H_2P_2O_7 + 2H_2O$, ist dargestellt.

Metaphosphorsaures Natron. Natriummetaphosphat, $NaPO_3$, $NaO\overset{v}{P}O_2$. Man erhält dieses Salz durch Glühen des zweifach-sauren Natronsalzes der dreibasischen Phosphorsäure. Man hat sich dabei vorzustellen, dass aus einem Molecül dieses Salzes 1 Mol. Wasser austritt, während 1 At. Sauerstoff intraradical wird:

Natrium-metaphosphat.

$$\left.\begin{matrix}NaO\\HO\\HO\end{matrix}\right\}\overset{v}{P}O - H_2O = NaO\overset{v}{P}O_2.$$

Es bildet ein wasserhelles, in Wasser leicht lösliches, an der Luft zerfliessliches Glas. Die Lösung des Salzes giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, der in überschüssigem metaphosphorsaurem Natron leicht löslich ist.

Unterchlorigsaures Natron. Natriumhypochlorit, $NaOCl$. Es ist bis jetzt nur in Lösung bekannt, die eine gelblich-grüne, chlorartig riechende Flüssigkeit darstellt, beim Kochen sich entfärbt, Chlor entwickelt und stark bleichende Wirkungen besitzt (*Eau de Labarraque*).

Natrium-hypochlorit.

Man erhält dieselbe durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von kohlensaurem Natron. Die Auflösung enthält unzersetztes kohlensaures Natron und Chlornatrium, ist also kein reines unterchlorigsaures Natron. Auch durch Behandlung von Chlorkalk mit kohlensaurem Natron wird es dargestellt.

Diese so erhaltene Lösung findet als Bleichmittel, als Oxydationsmittel in der analytischen Chemie und als Zerstörungsmittel für faule Gerüche, Miasmen und Contagien Anwendung.

Borsaures Natron. Natriumborat (*Natrum boracicum*, s. *biboricum*, *Biboras Sodae*): $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ oder $Na_2O, 2B_2O_3 + 10H_2O$. Borax. Das borsaure Natron betrachten wir, wie aus der rationellen Formel hervorgeht, als aus 1 Mol. Natriumoxyd und 2 Mol. Borsäure-Anhydrid bestehend; es ist somit ein saures Salz. Diese Auffassung wird gerechtfertigt durch das Verhalten des Borax in der Schmelzhitze: er ist nämlich dann fähig, noch mehr Metalloxyd aufzunehmen. Die Ansicht, dass das borsaure Natron von einer Tetraborsäure, $H_4B_2O_7$, abzuleiten sei, ist so lange als irrig anzusehen, als diese Tetraborsäure nicht dargestellt ist und ihre Eigenschaften nicht studirt sind. Auch wird durch diese Auffassung nicht erklärt, warum der Borax in der Schmelzhitze noch weiter Metalloxyd auflöst, also sich wie ein saures Salz verhält.

Borsaures Natron.

Constitution.

Der Borax bildet farblose, durchsichtige, an der Luft oberflächlich verwitternde monokline Krystalle, die beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren und sich dabei schwammartig unter bedeutender Volumzunahme

Eigenschaften.

aufblähen. In noch höherer Temperatur schmelzen sie zu einem klaren Glase, das aber an der Luft, wahrscheinlich durch Wasseraufnahme, bald trübe wird. Der Borax schmeckt schwach alkalisch und löst sich in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf. Da diese Thatsache im Widerspruche mit der Auffassung des Borax als eines sauren Salzes zu stehen scheint, so muss daran erinnert werden, dass wir auch das Dinatriumhydrophosphat als ein saures Salz ansprechen, obgleich es alkalisch reagirt (s. S. 509). Lässt man den Borax aus seinen Auflösungen bei einer Temperatur zwischen + 60° bis 80° krystallisiren, so scheiden sich octaëdrische Krystalle aus, welche nur 5 Mol. Krystallwasser enthalten.

Anwendung.

Der Borax ist ein technisch wichtiges Salz. Man gebraucht ihn zum Löthen der Metalle, als Flussmittel bei der Reduction von Metalloxyden und in der analytischen Chemie zur Darstellung von sogenannten Boraxperlen. Denn da der Borax 1 Mol. Borsäureanhydrid mehr enthält, als zur Neutralisation seiner Basis nothwendig ist und da die saure Natur dieses Anhydrids sich erst beim Schmelzen bethätigen kann, so besitzt der Borax die Eigenschaft, Metalloxyde in der Rothgluth aufzulösen, beziehentlich sich mit denselben chemisch zu verbinden; viele dieser Metalloxyde ertheilen der Boraxperle eine ganz charakteristische Färbung, welche noch dazu bei sehr geringen Quantitäten am lebhaftesten hervortritt. Aus diesem Grunde ist der Borax eines der wichtigsten „Löthrohrreagentien“; denn die Schmelzungen werden mittelst der Löthrohrflamme vorgenommen. Seine Anwendung zum Löthen beruht auf denselben Principien; er wirkt nicht etwa als Bindemittel, d. h. als Loth zwischen den zu vereinigenden Metallflächen, sondern er wird dem Lothe zugesetzt, um diese zu reinigen, d. h. von Oxydüberzügen, welche er auflöst, zu befreien und sie andererseits durch die firnissartige Decke, welche er bildet, vor der oxydirenden Einwirkung der Luft zu schützen. Die Vereinigung metallischer Flächen durch Löthen erfolgt nämlich nur dann, wenn sie vollkommen oxydfrei sind. Der Borax wird vorzüglich zum Löthen des Goldes und Silbers angewendet. Zu diesem Zwecke zieht man octaëdrischen Borax vor, weil sich dieser in Folge seines geringeren Wassergehaltes weniger stark aufbläht. Gemengt mit schwefelsaurer Magnesia wird der Borax als Flammenschutzmittel leicht feuerfangender Gewebe angewendet, indem letztere mit der Auflösung der gemengten Salze (4 Thle. Borax, 3 Thle. Bittersalz) getränkt werden.

In der Heilkunde hat der Borax neuerdings durch Entdeckung seiner antizymotischen Eigenschaften die Aufmerksamkeit erregt; früher wurde er fast nur zu Mund-, Augen- und Gurgelwässern angewendet.

Der Borax ist in einigen Seen Chinas, Tibets und anderer asiatischen Länder in Auflösung enthalten, wird durch Verdunsten des Wassers derselben in rohem Zustande gewonnen und kommt unter dem Namen Tinkal in den Handel. Weit grössere Quantitäten des Salzes werden

aber in Europa aus der den Suffionen entstammenden Borsäure und kohlensaurem Natron dargestellt.

Eine Verbindung von Borax mit borsaurem Kalk bildet ein unter dem Namen Boronatrocalcit: $Na_2B_4O_7 + 2CaB_4O_7 + 18H_2O$, bekanntes Mineral, welches gleichfalls zur Darstellung von Borax verwendet wird.

Kieselsaures Natron.

Kieselsaures Natron. Natriumsilicat. Von diesem Salze und seiner Zusammensetzung gilt alles bei Gelegenheit der Besprechung des kieselsauren Kalis Gesagte. Wie letzteres ist es Bestandtheil vieler Mineralien und des Glases. Die wässerige Auflösung des durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron mit Kieselsäure erhaltenen kieselsauren Natrons führt den Namen Natronwasserglas; es wird wie das Kaliwasserglas angewendet.

B. Haloidsalze des Natriums. Ihr Charakter ist derselbe, wie jener der Haloidsalze des Kaliums. Die wichtigste der hierher gehörigen Verbindungen ist das

Chlornatrium.

Chlornatrium. Kochsalz. Steinsalz. Seesalz: NaCl. Diese Verbindung, unser gewöhnliches Küchensalz, krystallisirt in Würfeln, die, zuweilen zu hohlen Pyramiden vereinigt, treppenartig an einander gelagert sind, bei Gegenwart organischer Stoffe, z. B. Harnstoff, krystallisirt es gern in Octaëdern. Es ist meist farblos, durchscheinend bis durchsichtig, manchmal auch, als Steinsalz, röthlich, gelblich und bläulich. Es besitzt den bekannten rein salzigen Geschmack, von dem die Bedeutung der Bezeichnung „salziger Geschmack" überhaupt abgeleitet ist. Werden die Krystalle des Chlornatriums erhitzt, so verknistern sie, d. h. sie zerspringen, indem das in den Hohlräumen eingeschlossene Wasser dampfförmig wird und die Krystalle auseinandersprengt. Das Knistersalz von Wieliczka enthält in seinen Hohlräumen Wasserstoff und entzündliche, comprimirte Kohlenwasserstoffe. Es hat deshalb die Eigenthümlichkeit, unter Zerknistern sich in Wasser aufzulösen, weil das eingeschlossene Gas die Wandungen der kleinen Hohlräume, nachdem sie durch Auflösen in Wasser genügend verdünnt worden sind, schliesslich zersprengt. — In der Glühhitze schmilzt das Chlornatrium, in noch höheren Temperaturen verflüchtigt es sich.

Das Kochsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und hier haben wir die merkwürdige Erscheinung, dass durch Erhöhung der Temperatur des Wassers die Löslichkeit nicht sehr wesentlich erhöht wird. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 35,52, von 60° 37,25 und von 100° 39,16 Thle. Kochsalz. Wir wissen, dass sich hierauf eine Reihe interessanter und auch technisch wichtiger Umsetzungserscheinungen gründet (vergl. S. 13, 491). Durch Schwefelsäure wird das Kochsalz in Chlorwasserstoffsäure und schwefelsaures Natron umgesetzt, eine Umsetzung, auf der die Darstellung der Chlorwasserstoffsäure beruht und die den Ausgangspunkt zu der Sodafabrikation bildet.

Vorkommen.

Das Kochsalz findet sich auf der Erde in grosser Menge und zwar in mächtigen Lagern, meist gemengt mit Gyps und anderen Mineralien, in fester Form als Steinsalz; ferner in Auflösung in den sogenannten Salzsoolen, natürlichen Quellen, welche grössere Mengen Kochsalz aufgelöst enthalten, mit dem sie sich, in der Tiefe über Steinsalzlager fliessend, sättigten; in vielen Mineralquellen und endlich in nicht unbeträchtlicher Menge im Meerwasser, welches seinen salzigen Geschmack zum grossen Theile diesem Bestandtheile verdankt. Die Menge des Kochsalzes beträgt 3,4 bis 3,7 Proc. des Meerwassers und etwa 78 Proc. von den festen Bestandtheilen desselben. Die Ostsee ist jedoch viel salzärmer. Auch in der organischen Natur ist das Kochsalz verbreitet, es ist ein Bestandtheil der Asche der Pflanzen und findet sich in allen Säften und Flüssigkeiten des Thierkörpers, namentlich im Blute und Harne.

Die bedeutendsten Steinsalzbergwerke sind die zu Wiliczka in Polen, Cordova in der spanischen Provinz Barcelona und die erst in neuerer Zeit eröffneten im Thüringer Becken (Stassfurt, Erfurt). Ausserdem sind bekannte und wichtige Salzlager in Berchtesgaden, Hall, Hallein, Aussee, Ischl u. s. w. Salinen, d. h. Anstalten, wo das Kochsalz durch Gradiren und Verdunsten der Soolen gewonnen wird, befinden sich beinahe in allen Ländern.

Nach Art seines Vorkommens wird das Kochsalz gewonnen:

Bergbau.

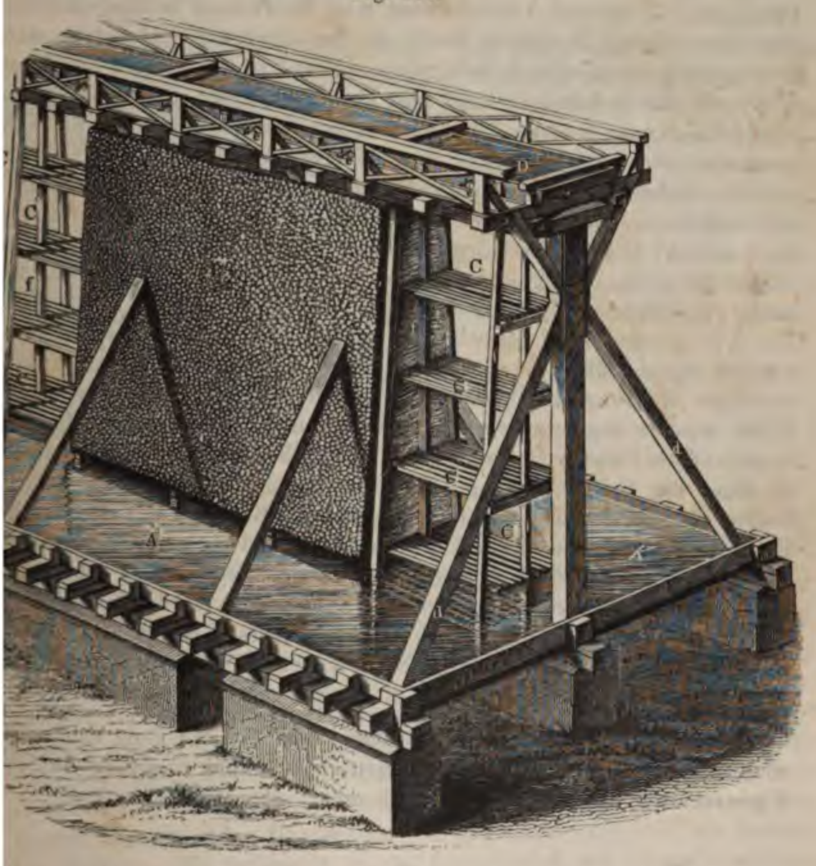
a. Durch den Bergbau. Diese Art der Gewinnung erstreckt sich selbstverständlich nur auf das Steinsalz und richtet wiederum sich nach der Art, wie dasselbe auftritt. Geht das Steinsalz selbst zu Tage, so wird es steinbruchähnlich abgebaut. Befinden sich die Lager in grösserer Tiefe oder sind sie von aussen nicht unmittelbar zu erreichen, so werden entweder senkrechte Gruben (Schächte) oder horizontale Gänge (Stollen) an dieselben herangeführt. Die weitere Gewinnung erfolgt dann nach dem Glockenbau- oder meist nach dem Pfeilerbausystem. Ist das Steinsalz nicht rein, tritt es vereinigt mit Thonschichten etc. als Haselgebirge auf, so legt man sogenannte Sinkwerke an, d. h. man höhlt in dem Salzthone Gruben oder Cisternen aus und füllt diese mit Wasser. Man lässt dasselbe so lange mit dem Salzthone in Berührung, bis es sich mit Salz gesättigt hat. Die weitere Verarbeitung der erhaltenen Salzlösung fällt dann zusammen mit dem letzten Theile der nächstfolgenden Gewinnungsmethode.

Salinenbetrieb.

b. Durch den Salinenbetrieb. Die Quellen, welche sich in den Steinsalzlagern vorfinden, lösen selbstverständlich eine gewisse Menge Salz auf und treten dann als Salzsoolen zu Tage. Gewöhnlich sind diese Soolen nicht reich genug an Kochsalz, um durch ihren Gehalt den zum Verdampfen nöthigen Aufwand an Brennmaterial zu decken. Um den Wassergehalt zu vermindern, werden solche Soolen zum Theil ohne Anwendung der Wärme durch Einwirkung der Luft und der Winde verdampft, indem man sie durch Pumpwerke auf die Höhe von eigenthüm-

ch construirten Gebäuden leitet, die, nur aus Fachwerk bestehend und
er herrschenden Windrichtung ausgesetzt, mit dürrem Reisig, sogenann-
en **Dornenwänden**, gefüllt sind, durch welche die Soole heruntertropft;
adurch wird die Oberfläche derselben sehr bedeutend vergrössert und
demselben Maasse die Verdunstung ihres Wassers beschleunigt. Ein
icht unbeträchtlicher Theil der fremden schwerlöslichen Salze setzt sich
abei an den Dornen ab. Diese Operation wird das **Gradiren** der

Fig. 201.



oole genannt und derartige Gebäude heissen **Gradirhäuser**. Fig. 201
igt einen Theil eines Gradirwerkes mit der Dornenwand. Die Soole
esst aus den Reservoirs *D*, die sich über die ganze Dornenwand hin-
ehen, in Rinnen auf der Höhe des Gradirwerkes und von hier aus auf
e Dornen *B*, wo sie, in feine Tropfen vertheilt, in Folge der ausser-
dentlichen Flächenvermehrung, namentlich bei trockener, mässig be-
egter Luft, sehr rasch verdunstet. Die so concentrirte Soole sammelt

sich in dem cementrirten Bassin *A*, in welchem die Dornenwand steht, allmählich an. Hat die Soole eine gewisse Concentration durch wiederholtes Gradiren erlangt, so heisst sie sudwürdig; sie besitzt dann einen Gehalt von 18 bis 26 Proc. Salz und wird in grossen Abdampfpfannen auf den Sudhäusern versotten. Bei entsprechender Concentration scheidet sich das Salz krystallinisch aus.

Salzgärten.

c. Vermittelst der Salzgärten aus dem Meerwasser. Bei dieser Darstellung verfährt man nach zwei gewissermaassen entgegengesetzten Principien: in warmen Ländern lässt man Meerwasser in ausgedehnten, aber sehr seichten Behältern durch die Sonnenwärme verdunsten, während das sich ausscheidende Salz gesammelt und in den Gängen angehäuft wird. In kalten Ländern lässt man das Meerwasser gefrieren; hierbei scheidet sich zum grössten Theil nur Eis aus, welches man entfernt, während eine concentrirte Lösung zurückbleibt, die fast alles Salz gelöst enthält. Indem man diese Operation einige Male wiederholt, erhält man schliesslich eine Soole, aus welcher beim Abdampfen sofort Kochsalz auskrystallisirt. Ersteres Verfahren ist an den Küsten des südlichen Frankreichs, Spaniens, Portugals, bei Triest und Venedig, letzteres an den Gestaden des Weissen Meeres gebräuchlich.

Verwendung.

Die Anwendung des Kochsalzes ist bekannt: es dient als Zusatz zu unseren Speisen und ist als ein wirkliches und noch dazu höchst nothwendiges Nahrungsmittel anzusehen; auch dem Futter unserer Hausthiere muss es zugesetzt werden. Ausserdem ist das Salz ein allgemein angewendetes Conservirungsmittel für Fische, Fleisch, Butter, Gemüse etc., es dient zur Seifenbereitung, als Düngungsmittel, in der Sodafabrikation etc. Da das dem Consum unterliegende Kochsalz mit einer hohen Steuer belastet ist, von welcher das technischen und ökonomischen Zwecken dienende ganz oder doch zum grössten Theile befreit ist, so erhält letzteres einen Zusatz von Stoffen, durch welchen es zum Genuss für Menschen unbrauchbar gemacht wird. Ein solches Kochsalz nennt man denaturirt. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass das denaturirte Kochsalz nicht einmal zu Bädern in Anwendung kommen darf.

Jod- und Bromnatrium.

Jod-, Brom- und Fluornatrium verhalten sich ganz analog den correspondirenden Kaliumverbindungen, ebensowohl in Bezug auf ihre Eigenschaften, als auch auf ihr Vorkommen oder ihre Darstellung.

Verbindungen des Natriums mit Schwefel.

Dieselben verhalten sich den Kaliumverbindungen durchaus entsprechend. Wir erwähnen hier nur das Sulfosalz:

Schlippe'sches Salz.

Sulfoantimonsaures Natrium. Antimonsulfid-Schwefelnatrium. Schlippe'sches Salz: $Na_3SbS_4 + 9H_2O$. Diese Verbindung bildet blassgelbe, regelmässige Tetraëder von bitterlich alkalischem

Geschmack. Die Krystalle sind in Wasser löslich und aus der Lösung fällen Säuren das Antimonsulfid, $Sb_2 S_5$, als schön orangerothen Niederschlag. Es wird deshalb diese Verbindung zur Darstellung des Goldschwefels benutzt (s. S. 333). Die Fällung durch Säuren erläutert nachstehende Formelgleichung:

$$2 Na_3 Sb S_4 + 3 H_2 S O_4 = 3 Na_2 S O_4 + 3 H_2 S + Sb_2 S_5.$$

Antimonsulfid-Schwefelnatrium erhält man, indem man Grauspiessglanzerz mit Natronlauge und Schwefel kocht; aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz aus.

Kennzeichen der Natronsalze.

Kennzeichen der Natronsalze. Die Natronsalze verhalten sich im Allgemeinen den Kalisalzen ähnlich. Sie sind meist in Wasser löslich, in schwacher Glühhitze nicht flüchtig, ungefärbt, wenn die Säure ungefärbt ist und krystallisirbar. In nicht zu verdünnten, neutral oder schwach alkalisch reagirenden Lösungen der Natronsalze ruft antimonsaures Kali einen krystallinischen Niederschlag von antimonsaurem Natron hervor; doch muss das genannte Reagens aus dem S. 329 angeführten Grunde nicht zu lange in gelöstem Zustande aufbewahrt worden sein. — Der Weingeist- und Löthrohrflamme ertheilen Natronsalze eine charakteristische, intensiv gelbe Färbung, ihr Flammenspectrum zeigt eine intensiv gelbe Linie, welche mit der Fraunhofer'schen Linie *D* des Sonnenspectrums zusammenfällt. Letztere Reaction ist die empfindlichste, welche man kennt.

Lithium.

Symb. Li. Atomgewicht = 7. Volumgewicht 0,5936. Einwerthig.

Eigenschaft.

Das Lithium ist ein silberweisses Metall von vollkommenem Metallglanze, läuft aber auf frischen Schnittflächen an der Luft mit gelblicher Farbe an. Es ist zähe, lässt sich zu Draht ausziehen, sich schweissen, ist härter als Kalium und Natrium, aber weicher als Blei. Bei + 180° schmilzt es, ist aber in der Rothglühhitze nicht flüchtig, lässt sich also nicht wie Kalium und Natrium destilliren. Das Lithium ist das leichteste aller bekannten Metalle, indem es wenig mehr als halb so schwer wie Wasser ist. Es ist im Allgemeinen weniger leicht oxydirbar wie Kalium und Natrium. Es verbrennt an der Luft erhitzt mit intensiv weissem Lichte. Das Wasser zersetzt es wie das Natrium schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas, ohne sich zu entzünden und ohne zu schmelzen. In Chlorgas, Brom- und Joddampf, sowie in Sauerstoffgas verbrennt es mit glänzendem Lichte.

Vorkommen.

Die Eigenschaften des Lithiums schliessen sein Auftreten in regulinischem Zustande aus.

Darstellung.

Darstellung. Da das Lithium nicht destillirbar ist, so kann es auch nicht durch Reduction seines Carbonates mit Kohle dargestellt werden. Man erhält es durch Zersetzung des geschmolzenen Chlorlithiums mittelst des galvanischen Stromes. Die Darstellung des Lithiums auf diesem Wege bietet ein prägnantes Beispiel der Wirkung galvanischer Ströme dar, insbesondere der Metallreductionen.

Bei der Darstellung verfährt man wie folgt: Reines Chlorlithium wird in einem dickwandigen kleinen Porcellantiegel über der doppelten Gaslampe geschmolzen, und es werden dann die Pole einer aus vier bis sechs Elementen bestehenden Bunsen'schen Batterie in das geschmolzene Chlorid eingesenkt. Das eine Polende besteht aus einer aus Cokes gefeilten Spitze, das andere von dem Zinkpol ausgehende aus einem stricknadeldicken Eisendrahte. Schon nach wenigen Secunden bildet sich an letzterem ein silberähnlicher Regulus, der nach etwa drei Minuten bereits die Grösse einer kleinen Erbse erreicht hat. Mittelst eines kleinen eisernen Spatels, dessen Ende horizontal umgebogen ist, wird der Regulus sammt dem darin stehenden Poldrahte herausgehoben, der Poldraht aus dem noch flüssigen Regulus entfernt, und letzterer unter Steinöl von dem Spatel mittelst eines Messers oder dergleichen abgelöst. Hierauf senkt man den Poldraht wieder in das schmelzende Chlorlithium. Auf diese Weise lassen sich in kurzer Zeit an 30 g Lithium darstellen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Lithiumoxyd wurde 1817 von Arfvedson in Berzelius' Laboratorium entdeckt. Das Metall selbst wurde, wie es scheint, schon 1822 von Brande aus dem Oxyde durch den Strom abgeschieden, allein es blieben die Eigenschaften desselben bis 1855 so gut wie unbekannt. In diesem Jahre aber wurden seine Gewinnung und seine Eigenschaften von Bunsen und Mathiessen genau studirt; ihnen gelang es erst, das Metall mit Sicherheit leicht und in grösserer Menge abzuscheiden.

Verbindungen des Lithiums.

Lithium und Sauerstoff.

Man nimmt zwei Oxyde des Lithiums an: Lithiumoxyd, Lithion oder Lithon, Li_2O, und Lithiumsuperoxyd. Keines von beiden aber ist in reinem Zustande bekannt und vom Lithiumsuperoxyd ist auch die Formel nicht festgestellt. Das Lithiumhydroxyd oder Lithionhydrat: $LiOH$, stellt eine weisse, durchsichtige, schon unter Rothgluth schmelzende Masse dar, welche im Allgemeinen mit dem Kali- und Natronhydrat grosse Aehnlichkeit hat, aber an der Luft nicht zerfliesslich und in Wasser weniger löslich ist.

Lithium- oder Lithionsalze.

Sie sind meist farblos, leichter schmelzbar als die entsprechenden Kali- und Natronsalze, feuerbeständig, grossentheils in Wasser löslich

s kohlensaure und phosphorsaure Lithion schwierig) und färben die ht leuchtende Flamme schön carminroth. Ihr Flammenspectrum gt eine sehr charakteristische, prächtig carminrothe, zwischen den aunhofer'schen Linien *B* und *C* des Sonnenspectrums, bei 31 der ıla liegende Linie α, ferner eine bei 46 liegende schwache gelbe Linie β. gen der Schwerlöslichkeit des kohlensauren und phosphorsauren hiums werden die concentrirten Auflösungen der übrigen Lithiumsalze rch kohlensaures und phosphorsaures Natron gefällt.

Die Lithiumsalze finden sich in der Natur sehr verbreitet, aber in ringen Mengen. Wahrscheinlich als Silicat findet sich das Lithium im talit, Triphan, Lepidolith und Turmalin, als Phosphat im Triphylin d Amblygonit. Ausserdem ist Lithium in zahlreichen Mineralwässern, in denen von Bilin, Birresborn, Weilbach, Karlsbad etc. vorhanden; auffallend reichlicher Menge findet es sich in einer englischen Mineralelle bei Redrouth in Cornwall, welche innerhalb 24 Stunden 400 kg lorlithium liefern soll; im Meerwasser, in der Asche von Seetangen, im thoklas und Quarz des Odenwälder Granits, in den Dolomiten des ankenjura, in den Muschelkalken der Würzburger Gegend, in Meteoen, in vielen Pflanzenaschen, besonders in der Tabaksasche, ist es genden worden.

Von seinen Salzen heben wir nur hervor: das

Kohlensaures Lithion.

Kohlensaure Lithion (*Lithium carbonicum*), Li_2CO_3. Es ist eine eisse Masse, welche bei dunkler Rothgluth schmilzt, schwach, aber utlich alkalisch schmeckt und reagirt und 100 Thle. Wasser zur Löng bedarf. Beim langsamen Verdampfen kann es auch krystallisirt halten werden.

Anwendung.

Das kohlensaure Lithion zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, arnsäure in ansehnlicher Menge aufzulösen. Aus diesem Grunde wird bei Gicht und anderen, durch die Bildung von Harnsäureconcrementen bedingten Leiden arzneilich angewendet.

Ueber andere Lithiumsalze, dann über seine Verbindungen mit hwefel, Selen etc. sind die grösseren Handbücher zu vergleichen.

Rubidium.

Symb. Rb. Atomgewicht = 85,5. Volumgewicht = 1,52. Einwerthig.

Eigenschaften.

Das Rubidium ist ein silberglänzendes Metall mit einem Stich ins elbe; es läuft an der Luft augenblicklich an und verbrennt, erhitzt, sort mit röthlichem Lichte; mit Quecksilber bildet es ein Amalgam von lberweisser Farbe, welches sich an der Luft rasch zersetzt, Wasser hon in der Kälte zerlegt und mit Wasser und Kaliumamalgam zu einer ette verbunden, sich gegen letzteres elektropositiv verhält. Bei

— 10° ist das Rubidium noch weich wie Wachs, es schmilzt bei 38,5° und verwandelt sich noch unter der Glühhitze in einen blauen Dampf. Auf Wasser geworfen, verbrennt es ähnlich wie Kalium, mit dem es überhaupt in seinen Eigenschaften die grösste Uebereinstimmung zeigt.

Darstellung.

Darstellung. Dieselbe ist der des Kaliums analog. Leitet man durch geschmolzenes Chlorrubidium den Strom, der von einer Graphitstange als positiver Elektrode zu einem Eisenstab als negativer geht, so steigt das Rubidium an die Oberfläche, verbrennt aber sofort.

Verbindungen des Rubidiums.

Die Verbindungen des Rubidiums verhalten sich in Bezug auf Zusammensetzung und Eigenschaften denen des Kaliums vollkommen analog. So sind insbesondere die Rubidiumsalze den Kaliumsalzen zum Verwechseln ähnlich und können weder durch die gewöhnliche Flammenfärbung, noch durch chemische Reagentien von denselben unterschieden werden. Durch Weinsäure und durch Platinchlorid werden ihre Lösungen genau so gefällt, doch ist das Rubidiumplatinchlorid weniger löslich als das Kaliumplatinchlorid (Weg zur Trennung des Rubidiums vom Kalium). Ganz besonders charakteristisch für die Rubidiumsalze ist aber ihr Flammenspectrum, welches zur Entdeckung des Rubidiums führte. Es zeigt neben hellorangen, grünen und rothen Linien zwei dunkelrothe, $\delta\,\gamma$, welche noch jenseits der Fraunhofer'schen Linie A liegen und zwei indigoblaue Linien, $\beta\,\alpha$, von grosser Farbenintensität. Die Rubidiumsalze kommen, wie es scheint, in der Natur sehr verbreitet, aber nur in sehr geringer Menge vor. Bisher hat man sie in einigen Mineralien, im Lepidolith, dem Lithiumglimmer von Zinnwald, in den Mutterlaugen mehrerer Soolquellen, in den Rückständen der Salpeterraffinerien, aber auch in gewissen Sorten von Pottasche, in der Asche des Havanna- und Kentuckytabaks, sowie in der Thee- und Kaffeeasche aufgefunden.

Von den Salzen des Rubidiums heben wir nur hervor: das

Schwefelsaure Rubidium: Rb_2SO_4. Es bildet grosse, harte, glasglänzende Krystalle des rhombischen Systems und ist dem schwefelsauren Kali isomorph; es ist aber löslicher in Wasser als dieses. Mit schwefelsaurer Thonerde bildet es einen Alaun, mit Nickel-, Kobalt- und Magnesiumsulfat den entsprechenden Kaliverbindungen isomorphe Doppelsalze.

C a e s i u m.

Symb.: Cs. Atomgewicht = 133. Einwerthig.

Die Eigenschaften des Caesiummetalls kennt man noch wenig, da es in reinem Zustande noch nicht dargestellt worden ist. Das aus geschmolzenem Chlorcaesium durch den Strom, bei Gegenwart von Quecksilber erhaltene Caesiumamalgam oxydirt sich an der Luft viel rascher als das Rubidiumamalgam, zersetzt das Wasser sehr leicht und verhält sich gegen Kalium- und Rubidiumamalgam elektropositiv; es ist daher das Caesium das elektropositivste aller bis jetzt bekannten Metalle.

Eigenschaften.

Die Verbindungen des Caesiums scheinen ein steter Begleiter der Rubidiumverbindungen zu sein. Jedoch wurden auch schon Caesiumverbindungen für sich, ohne solche von Rubidium zu begleiten, gefunden, so in den Soolen von Frankenhausen. In sehr beträchtlicher Menge ist Caesiumoxyd an Kieselsäure gebunden in dem sehr seltenen Mineral Pollux, welches in Drusenräumen des Granits auf der Insel Elba zuweilen vorkommt, gefunden worden; nach Pisani beträgt die Menge desselben darin 34,07, nach Rammelsberg 30 Proc. Ausserdem enthalten die Mineralwasser von Bourbonnes les Bains und die Dürkheimer Soole Caesiumsalze in relativ reichlicher Menge.

Vorkommen.

Die Caesiumsalze können durch chemische Reagentien von den Kalium- und Rubidiumsalzen nicht unterschieden werden. Charakteristisch für sie ist ihr Flammenspectrum, welches zwei sehr intensive und scharf begrenzte blaue Linien β und α zeigt; dieselben liegen zwischen den Fraunhofer'schen Linien F und G des Sonnenspectrums.

Von den Salzen des Caesiums ist hervorzuheben: das

Schwefelsaure Caesium, Cs_2SO_4; es krystallisirt in büschelförmig angeordneten Krystallen und ist in Wasser leichter löslich als das Kalisalz. Mit schwefelsaurer Thonerde bildet es einen Alaun. Da Kalium-, Rubidium- und Caesiumalaun in Wasser in sehr verschiedener Weise löslich sind, so hat man darauf eine Trennungsmethode dieser drei Basen gegründet. Eine andere Methode zur Trennung beruht in dem Verhalten des kohlensauren Caesiums und kohlensauren Rubidiums zu absolutem Alkohol: ersteres ist in demselben löslich, letzteres unlöslich.

Geschichtliches über Caesium und Rubidium siehe Spectralanalyse.

Anhang zu den Metallen der Alkalien.

Ammonium: H_4N.

Wir haben gesehen, dass die wässerige Auflösung des Ammoniakgases, der Ammoniakliquor, eine laugenhaft schmeckende, kaustisch, d. i. ätzend wirkende und energisch basisch oder alkalisch reagirende Flüssigkeit darstellt, sonach Eigenschaften besitzt, welche wir bei den Oxydhydraten oder Hydroxyden der soeben betrachteten Alkalimetalle in hervorragendem Grade angetroffen haben. Dem kaustischen Ammoniak kommt aber überdies noch die Fähigkeit zu, Säuren genau so und ebenso vollständig zu neutralisiren, als dies die kaustischen Alkalien thun. Neutralisirt man eine beliebige Säure durch kaustisches Ammoniak und dampft die neutralisirte Flüssigkeit vorsichtig ab, so erhält man krystallinische Massen, welche alle Eigenschaften der sogenannten Salze zeigen und zwar der Salze der Alkalien im Allgemeinen und der des Kaliums insbesondere, insofern nämlich die also erzeugten Ammoniaksalze mit den correspondirenden Kaliumsalzen isomorph sind. Die wässerige Auflösung des Ammoniaks verhält sich sonach in allen Stücken wie ein Hydroxyd eines Alkalimetalls, obgleich der Zusammensetzung nach eine Analogie mit letzterem zunächst nicht besteht. So schwierig es daher auf den ersten Blick scheinen mag, die Verhältnisse des Ammoniaks und seiner Verbindungen auf eine consequente Weise mit der Theorie der Alkalimetalle und der Säuren und Salze überhaupt in Uebereinstimmung zu bringen, so gelingt dies doch, wenn man jene Verhältnisse unter folgende Gesichtspunkte bringt.

Wir haben bereits auseinandergesetzt, dass, wenn eine Säure sich mit einem Metallhydroxyd zu einem Salze vereinigt, stets Wasser abgeschieden wird. So erhalten wir z. B. durch Neutralisation von Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure schwefelsaures Kali und Wasser:

1 a. $$2KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Ferner erhalten wir durch Neutralisation von Kaliumhydroxyd mit Chlorwasserstoffsäure Chlorkalium und Wasser:

2 a. $$KOH + HCl = KCl + H_2O.$$

Gehen wir nun zunächst von dem Begriffe der Säure aus, um von ihm das Wesen der beiden Reactionen zu deuten, so können wir sagen: der Wasserstoff der beiden Säuren ist bei der Salzbildung durch ein Metall vertreten worden. Diese Deutung steht in vollkommener Uebereinstimmung mit jener ersten Definition, welche wir früher (S. 455) bezüglich des Begriffes Salz aufgestellt haben.

Wenn aber das Ammoniak sich mit einer Säure zu einem Salze vereinigt, so findet keine Abscheidung von Wasser statt. So erfolgt die Neutralisation von Ammoniak durch Schwefelsäure im Sinne der Gleichung:

1 b. $$2\,H_3N + H_2SO_4 = (H_3N)_2,\ H_2SO_4$$

und die von Ammoniak durch Chlorwasserstoffsäure:

2 b. $$H_3N + HCl = H_3N,\ HCl.$$

Im ersten Falle entsteht „schwefelsaures Ammoniak", im zweiten „chlorwasserstoffsaures Ammoniak".

Wir bemerken: der Vorgang 1 a. bietet mit dem in 1 b. ausgedrückten so wenig eine Analogie dar, wie der von 2 a. mit 2 b. Nun gestatten wir uns eine Hypothese: wir nehmen an, dass bei den in 1 b. und 2 b. symbolisch dargestellten Reactionen der Wasserstoff der Säure mit dem Ammoniak sich vereinigt habe und so ein zusammengesetztes Radical, H_4N, gebildet worden sei. Dieses Radical bezeichnen wir als Ammonium und von ihm behaupten wir: 1) dass es elektropositiver oder basischer Natur sei — hierzu giebt uns schon die alkalische Reaction des Ammoniaks, sowie die Thatsache, dass diese die saure Reaction der damit verbundenen Säure neutralisirt, eine hinreichende Berechtigung —; 2) dass es die Rolle eines metallähnlichen zusammengesetzten Radicals spiele und ein Atom desselben immer je ein Atom Wasserstoff vertreten könne. Geben wir nun den in 1 b. und 2 b. ausgedrückten Reactionsproducten eine diesen zwei Behauptungen conforme Anordnung, so wird:

$$(H_3N)_2,\ H_2SO_4 = (H_4N)_2SO_4, \text{ Ammoniumsulfat,}$$
$$H_3N,\ HCl = H_4NCl, \text{ Ammoniumchlorid.}$$

Suchen wir ferner für den symbolischen Ausdruck den begrifflichen, so lautet dieser 1) für das Ammoniumsulfat: es ist Schwefelsäure, worin die beiden elektropositiven Wasserstoffe durch zwei Atome des elektropositiven Radicals ersetzt sind; 2) für das Ammoniumchlorid: es ist Chlorwasserstoffsäure, in welcher der Wasserstoff durch Ammonium vertreten ist. Nun ist die Discrepanz, welche in unseren obigen Gleichungen herrscht, insofern vollkommen verschwunden, als wir die darin ausgedrückten Reactionsproducte unter durchaus gleichartige Gesichtspunkte gebracht haben. Denn das, was wir von dem Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid behauptet haben, können wir eben so gut vom Kaliumsulfat und Kaliumchlorid, ja von jedem anderen beliebigen Salze behaupten. Daraus folgt, dass die Theorie der Ammoniumsalze conform der allgemeinen Theorie ist.

Trotzdem würde es sich mit den Grundsätzen der exacten Forschung nicht vereinen lassen, wenn wir einer Theorie zuliebe eine Hypothese ersonnen hätten, die in jeder anderen Hinsicht als vollkommen unbegründbar dastände: es wäre das kein erlaubtes Verfahren, es wäre eine blosse Erschleichung. Wir haben also noch die Pflicht, unsere Hypothese betreffs des Ammoniums als eines metallähnlichen Radicals auf ihre sonstige Zulässigkeit zu prüfen.

S. 470 haben wir erfahren, dass es eine den Metallen gemeinsame Eigenschaft sei, unter einander Verbindungen zu bilden, die wiederum

den Charakter von Metallen haben, d. h. sich zu legiren; S. 64 haben wir den Wasserstoff als ein sehr flüchtiges Metall angesprochen, weil er mit dem Palladium eine Legirung eingeht. Wenn nun nachgewiesen werden könnte, dass unser Ammonium sich mit einem Metalle legirte, so würde dadurch unsere Hypothese einen hohen Grad von Berechtigung erhalten. Nun, dieser Nachweis ist viel älter als unsere Ammoniumtheorie und aus ihm ist sie geraume Zeit später hervorgegangen. 1808 hatten Seebeck und gleichzeitig Berzelius und Pontin beobachtet, dass wässeriges Ammoniak in Berührung mit Quecksilber und unter dem Einflusse des galvanischen Stromes ein eigenthümliches Amalgam bildet. Diese später Ammoniumamalgam genannte Verbindung stellt eine metallglänzende Masse dar, welche die Farbe des Quecksilbers besitzt, bei gewöhnlicher Temperatur von der Consistenz der Butter ist und zuweilen in Krystallen erhalten werden kann. Wird das Ammoniumamalgam sich selbst überlassen, so zerfällt es in Quecksilber, in Ammoniak- und in Wasserstoffgas und zwar in solchen Raumverhältnissen, dass man das Ammonium als nach der Formel H_4N zusammengesetzt betrachten muss.

Man erhält das Ammoniumamalgam, indem man den galvanischen Strom durch Quecksilber und Ammoniak in der Weise gehen lässt, dass der negative Pol im Quecksilber, welches unter Ammoniakflüssigkeit liegt, und der positive Pol in letzterer sich befindet. Ammoniak nimmt dabei durch Wasserzersetzung gebildeten Wasserstoff auf und wird zu Ammonium, welches sich sogleich mit dem Quecksilber zu Amalgam vereinigt, während der Sauerstoff des zersetzten Wassers am positiven Pole frei wird. Noch bequemer erhält man Ammoniumamalgam, indem man Natriumamalgam mit chlorwasserstoffsaurem Ammoniak in Berührung bringt. Da die Zusammensetzung der letzteren Verbindung durch H_4NCl ausgedrückt werden muss, so lässt sich unter der Voraussetzung, dass das Quecksilber als zweiwerthiges Element elektropositiven Elementen gegenüber (s. Seite 448) fungire, der Vorgang durch nachstehende Gleichung veranschaulichen:

$$2\,H_4NCl + Na_2Hg = (H_4N)_2\,Hg + 2\,NaCl.$$

Man hat weiterhin durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Kalium oder Natrium in zugeschmolzenen Röhren Verbindungen dargestellt, welche man Kalium- und Natriumammonium nennt und die als Ammonium betrachtet werden, in welchen 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Kalium oder Natrium ersetzt ist, deren Formel demnach $\left.\begin{matrix}H_3\\K\end{matrix}\right\}N$ u. $\left.\begin{matrix}H_3\\Na\end{matrix}\right\}N$ geschrieben werden muss. Man hat ferner durch wechselseitige Einwirkung von Chlorsilberammoniak und Natrium auf ein Gemisch der Chloride des Baryums, Kupfers, Quecksilbers und Silbers Baryum-, Kupfer-, Quecksilber- und Silberammonium als schon bei gewöhnlicher Temperatur und Druck sich von selbst zersetzende dunkelrothe oder blaue metallglän-

zende Flüssigkeiten erhalten, und glaubte endlich auch, das **freie Ammonium** $(H_4N)_2$ durch Behandlung von Chlorammonium mit Kalium- und Natriumammonium im zugeschmolzenen Rohre und bei niederer Temperatur gewonnen zu haben. Es soll eine dunkelblaue, metallglänzende Flüssigkeit darstellen, welche Quecksilber auflöst, aber ausserordentlich wenig beständig ist, auch bei niederer Temperatur nur wenige Stunden sich unzersetzt hält und über $+ 12^0$ bis 14^0 sich rasch in Ammoniak und Wasserstoff zersetzt. Die Eigenschaften dieser Körper machen aber eine genaue Untersuchung sehr schwierig und Analysen exacterer Art so gut wie unmöglich. Es sind daher alle diese Angaben mit Vorsicht aufzunehmen.

Die dem Kalium- oder Natriumoxyd: K_2O und Na_2O, entsprechende Ammoniumverbindung ist bis jetzt nicht dargestellt. Wir können aber die Parallele, ohne, wie es uns scheint, allzu gewagte Folgerungen zu ziehen, in anderer Hinsicht ergänzen: wir können annehmen, dass das den Hydroxyden, KOH oder $NaOH$, entsprechende Ammoniumhydroxyd, H_4NOH, bestehe. Dieses würde dann im Ammoniakliquor (s. S. 262) enthalten sein und wir würden annehmen, dass beim Einleiten von Ammoniakgas in Wasser ein Molecül des ersteren sich mit einem Molecül des letzteren verbände und beide sich in der durch die Gleichung

$$H_3N + H_2O = H_4NOH$$

veranschaulichten Art umsetzen. Erkennen wir diese Annahme als berechtigt an, so muss die elektrochemische Function der Bestandtheile des Ammoniumhydroxydes also interpretirt werden: $\overset{+}{H_4}\,N\,\overset{-+}{O}\,\overset{-}{H}$, und daraus ergiebt sich nun eine zweite Definition der Ammoniumoxysalze: sie können als Ammoniumhydroxyd betrachtet werden, in welchem der elektronegative Wasserstoff durch eine äquivalente Menge elektronegativer sauerstoffhaltiger Radicale ersetzt ist

$\overset{+}{H_4}N\overset{-+}{O}\overset{-}{H}$	$\overset{+}{H_4}N\overset{-+}{O}\overset{-}{NO_2}$	$\begin{matrix}\overset{+}{H_4}N\overset{-+}{O} \\ H_4NO\end{matrix}\overset{-}{SO_2}$
Ammonhydroxyd	salpetersaures Ammoniumoxyd	schwefelsaures Ammoniumoxyd.

Diese Definition ist, wie man sich erinnert, der zweiten für Oxysalze überhaupt aufgestellten (s. S. 455) vollkommen conform. — Endlich befindet sich die Ammoniumtheorie mit den aus der Werthigkeitslehre fliessenden Folgerungen in vollkommener Uebereinstimmung. Der Stickstoff verhält sich in der Mehrzahl seiner Verbindungen als ein drei- und fünfwerthiges Element. Erkennen wir ihm in seinen Ammoniumverbindungen fünf Werthe zu, so muss das Ammonium ein einwerthiges Radical sein und als solches sehen wir es in den vorgeführten Verbindungen fungiren.

Damit ist die Ammoniumtheorie nach allen ihren Beziehungen entwickelt und begründet. Wir sehen, dass sie allen Ansprüchen Genüge leistet, die an eine exact zu begründende Theorie zu stellen sind.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Die Ammoniumtheorie wurde von **Berzelius** entwickelt, nachdem dies bereits schon früher von **Ampère** versucht worden war. — Die Ammoniumtheorie gehört zu den hervorragendsten Erzeugnissen jenes grossen systematischen Denkers; auf sie gründet sich die von **A. W. Hofmann** entwickelte Theorie der sogenannten organischen Basen. Aus der Theorie der organischen Basen aber schöpfte **Hermann Kolbe** die Ideen zur Aufstellung seiner Theorie der organischen Kohlenwasserstoffe und damit der organischen Verbindungen überhaupt, mit welcher verglichen alle anderen Theorien der Art als unzureichend begründet und deshalb willkürlich erscheinen.

Ammonium- oder Ammoniaksalze.

A. Sauerstoffsalze.

Schwefelsaures Ammoniumoxyd. Ammoniumsulfat: $(H_4N)_2SO_4$ oder $\begin{matrix} H_4\overset{v}{N}O \\ H_4\overset{v}{N}O \end{matrix} \overset{vi}{S}O_2$. Es bildet farblose, leicht in Wasser lösliche Krystalle, welche mit denen des schwefelsauren Kalis isomorph sind. Beim Erhitzen verwandelt es sich in schwefligsaures Ammonium: $(H_4N)_2SO_3$ welches sublimirt, während Wasser und Stickstoff entweichen. Durch Zusatz von ebenso viel Schwefelsäure, als es bereits enthält, kann es in das saure Salz: $(H_4N)HSO_4$, verwandelt werden. Man erhält das neutrale Salz durch Sättigung von Ammoniak mit Schwefelsäure; im Grossen fabrikmässig durch Sublimation von kohlensaurem Ammon mit schwefelsaurem Kalk oder auch, indem man das aus dem Gaswasser erhaltene Ammoniak mit Schwefelsäure neutralisirt.

Salpetersaures Ammoniumoxyd. Ammoniumnitrat. Salpetersaures Ammoniak: $(H_4N)NO_3$ oder $H_4\overset{v}{N}O\overset{v}{N}O_2$. Es bildet lange, farblose, sechsseitige Säulen von stechend scharfem Geschmack, ist in Wasser sehr leicht löslich und wird schon beim Liegen an der Luft feucht. Bei der Auflösung dieses Salzes in Wasser entsteht beträchtliche Kälte, daher es zu Kältemischungen Anwendung findet. Beim Erwärmen schmilzt es leicht und zerfällt bei fortgesetztem Erhitzen geradeauf in Wasser und Stickoxydul (s. S. 241):

$$(H_4N)NO_3 = 2H_2O + N_2O.$$

Man wendet es daher zur Darstellung des Stickoxydulgases an.

Auf Kohle geworfen verpufft es mit röthlicher Flamme, daher der alte Name: *Nitrum flammans.*

Dieses Salz findet sich in geringer Menge im Regenwasser. Man erhält es durch Destillation von kohlensaurem Ammon mit Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation. Auch durch Einwirkung von activem Sauerstoff auf Ammoniak bildet es sich.

Ammo-niumnitrit.

Salpetrigsaures Ammoniumoxyd. Ammoniumnitrit. Sal-trigsaures Ammoniak: $(H_4N)NO_2$ oder $H_4\overset{v}{N}O\overset{III}{N}O$. Es bildet ie undeutlich krystallisirte Salzmasse, die luftbeständig ist; beim Er-tzen zerfällt das Salz in Wasser und Stickstoffgas:

$$(H_4N)NO_2 = 2H_2O + 2N.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet die wässerige Lösung des Salzes, wenn bis auf 50° erhitzt wird.

Man erhält dieses Salz durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber f Chlorammonium und Wasser oder durch Zerlegung von salpetrig-urem Blei mit schwefelsaurem Ammonium. Geringe Mengen dieses lzes entstehen bei der Einwirkung von glühendem Platin auf Ammo-akdämpfe, ferner wenn man Platinmohr mit Ammoniak benetzt, bei der nwirkung von Kupfer und Luft auf Ammoniak, bei der Verbrennung s Wasserstoffs und aller organischen Körper im Sauerstoffgase und in r atmosphärischen Luft, bei der langsamen Oxydation des Phosphors der Luft, ja sogar beim blossen Verdampfen des Wassers an der Luft heinen sich Spuren dieser Verbindung zu bilden.

Ammo-niumphos-phat.

Phosphorsaures Ammoniumoxyd. Die Phosphorsäuren verbinden ch mit Ammonium in mehreren Verhältnissen. Die wichtigste dieser erbindungen ist das dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron ent-rechende Salz:

Einfach-saures phosphorsaures Ammoniumoxyd. Diammo-iumhydrophosphat: $(H_4N)_2, HPO_4$ oder $\left.\begin{matrix}H_4NO\\H_4NO\\HO\end{matrix}\right\}\overset{v}{P}O$. Es bildet rosse, klare, monokline Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind und der Hitze sich in Ammoniak und zurückbleibende Phosphorsäure zer-tzen. Fügt man zu einer Lösung des Salzes noch so viel Phosphorsäure, s es bereits enthält, so krystallisirt das zweifach-saure phosphorsaure mmon: $(H_4N)H_2PO_4$, aus der Lösung. Beide Salze sind den ent-rechenden Kalisalzen isomorph.

Natrium-ammonium-hydrophos-phat.

Phosphorsaures Ammoniumoxyd-Natron. Natriumammo-iumhydrophosphat: $Na(H_4N)HPO_4$ oder $\left.\begin{matrix}NaO\\H_4NO\\HO\end{matrix}\right\}\overset{v}{P}O$. Dieses lz krystallisirt mit vier Molecülen Krystallwasser in wohl ausgebil-ten, glänzenden, monoklinen Krystallen. Beim Erwärmen verliert sein sämmtliches Krystallwasser, dann sein Ammoniak und Wasser, dass metaphosphorsaures Natron zurückbleibt. Man erhält dieses lz gewöhnlich, indem man ein Gemisch der Lösungen von gewöhnlichem osphorsaurem Natron und Chlorammonium krystallisiren lässt; von m sich dabei bildenden Chlornatrium wird es durch Umkrystallisiren frei

Es wird in der analytischen Chemie unter dem Namen Phosphorsalz zu Löthrohrversuchen an Stelle des Borax angewendet.

Ammoniumcarbonat.

Neutrales kohlensaures Ammoniumoxyd. Diammoniumcarbonat: $(H_4N)_2, CO_3$ oder $\begin{matrix} H_4NO \\ H_4NO \end{matrix} \overset{IV}{C}O$. Diese Verbindung, wenn sie überhaupt rein darstellbar ist, hat nur sehr geringe Beständigkeit und zersetzt sich an der Luft ausserordentlich rasch unter reichlicher Ammoniakentwickelung, wodurch sie in saures kohlensaures Ammon übergeht; dabei verlieren die Krystalle ihren Glanz und werden zugleich feucht. Sie bildet eine feine, seidenglänzende, stark ammoniakalisch riechende Krystallmasse, welche sehr leicht in Wasser, schwierig in Alkohol löslich ist. Man erhält dieses Salz durch Einwirkung von Ammoniak auf das nachstehend beschriebene.

Ammoniumsesquicarbonat.

Anderthalb-kohlensaures Ammoniumoxyd. Ammoniumsesquicarbonat: $(H_4N)_2CO_3, 2H_4NHCO_3$. Es ist eine weisse, durchscheinende, an der Luft leicht verwitternde und undurchsichtig werdende, nach Ammoniak riechende Krystallmasse, die schon bei gelinder Wärme sich vollständig verflüchtigt und in Wasser leicht löslich ist. An der Luft oder in schlecht verwahrten Gefässen verwandelt es sich unter Verlust von Ammoniak in

Ammoniumcarbonat.

Saures kohlensaures Ammoniumoxyd. Ammoniumbicarbonat. Zweifach kohlensaures Ammoniak: H_4N, HCO_3 oder $\begin{matrix} H_4NO \\ HO \end{matrix} \overset{IV}{C}O$, es bildet grosse, farblose, rhombische Prismen. Es bildet sich auch beim Einleiten von Kohlensäure in Ammoniakliquor.

Das Ammoniumsesquicarbonat ist das kohlensaure Ammoniak des Handels und der Pharmacie (*Ammonium carbonicum*), und wird unrein durch trockene Destillation von stickstoffhaltigen Thierstoffen: Hirschhorn, Klauen, Hufen, Lederabfällen, gewonnen. Das so gewonnene, durch brenzliche Oele verunreinigte Salz führt in der Pharmacie die Namen *Sal cornu cervi volatile*, Hirschhornsalz, oder *Ammonium carbonicum pyro-oleosum*. Zu ärztlichen Zwecken wird es gegenwärtig wohl kaum mehr verwendet. Da es im Grossen nicht mehr, wenigstens nicht aus den Hirschgeweihen, hergestellt wird, so müsste es in solchem Falle durch Vermischen des reinen Salzes mit brenzlichem Thieröl bereitet werden.

Rein erhält man Ammoniumsesquicarbonat durch Sublimation eines Gemenges von einem Theil Chlorammonium und zwei Theilen kohlensaurem Kalk:

$$6H_4NCl + 3CaCO_3 = 3CaCl_2 + 2H_4NHCO_3, (H_4N)_2CO_3 + 2H_3N.$$

Auch durch Sublimation von schwefelsaurem Ammonium und kohlensaurem Kalk, sowie durch Destillation von gefaultem Harn kann man dieses Salz gewinnen.

Das reine Salz wird bei asthmatischen Anfällen, lähmungsartigen Zuständen, bei acuten und chronischen Leiden der Bronchien innerlich angewendet. Es wirkt milder als das reine Ammoniak. Aeusserlich dient es als Riechmittel. Ausserdem wird es in ansehnlichen Quantitäten in Zuckerbäckereien verwendet, um Backwaaren, die nicht fermentirt werden dürfen, beim Backen aufzutreiben.

Anwendung.

B. Haloidsalze des Ammoniums. Ihr allgemeiner Charakter ist der der Haloidsalze der Alkalien und jener der Ammoniumsalze überhaupt. Sie sind farblos, krystallisiren in Würfeln oder Octaëdern und sind flüchtig. Sie haben einen stechend salzigen Geschmack. Das wichtigste Haloidsalz des Ammoniums ist:

Chlorammonium. Salmiak (*Sal ammoniacum, Ammonium chloratum*, s. *muriaticum*): H_4NCl. So wie der Salmiak in den Handel kommt, stellt er entweder ein weisses Krystallpulver oder durch Sublimation erhaltene, runde, durchscheinende, zähe, weisse Kuchen von faserig krystallinischem Gefüge dar. Er krystallisirt in Octaëdern, die gewöhnlich federartig an einander gereiht sind, wodurch das faserige Gefüge und die schwere Pulverisirbarkeit der Salmiakkuchen bedingt werden.

Chlorammonium.

Der Salmiak schmeckt scharf und ist in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich vollständig, ohne zu schmelzen und kann daher durch Sublimation gereinigt werden; stark erhitzt, zerfällt sein Dampf in Salzsäure und Ammoniakdampf, welche sich aber beim Sinken der Temperatur wieder zu Chlorammonium verbinden (Dissociation s. S. 15). Auch beim Kochen seiner Lösungen entweicht etwas Ammoniak und nimmt die Lösung in Folge Freiwerdens von Salzsäure eine saure Reaction an.

Im Mineralreiche ist er bisher nur selten als vulcanisches Sublimat auf der Oberfläche und in Spalten und Höhlungen der Laven gefunden worden. Auch in einigen thierischen Se- und Excreten, so im Speichel, den Thränen, dem Haare, im Magensafte der Wiederkäuer finden sich geringe Mengen vor.

Wegen seiner technischen und therapeutischen Wichtigkeit wird der Salmiak im Grossen fabrikmässig dargestellt. Früher wurde aller Salmiak aus Aegypten bezogen, wo er aus dem durch die Verbrennung von getrocknetem Kameelmist erhaltenen Russe durch Sublimation gewonnen wurde. (Der Name *Sal ammoniacum* soll von der dem Jupiter Ammon geweihten, zu Aegypten gehörigen Oase gleichen Namens herrühren. Andere geben aber für die Entstehung des Namens eine andere Ableitung.) Gegenwärtig wird er in Europa bereitet und zwar meist, indem man das aus dem Gaswasser erhaltene Ammoniak durch Salzsäure neutralisirt und das erhaltene Product durch Sublimation reinigt. Oder man verfährt auch so, dass man das Ammoniak durch Neutralisation mittelst Schwefelsäure zuerst in Ammoniumsulfat überführt und dieses

dann mit Kochsalz vermischt der Sublimation unterwirft; es sublimirt Salmiak und schwefelsaures Natron bleibt im Rückstande:

$$(H_4N)_2SO_4 + 2\,NaCl = 2\,H_4NCl + Na_2SO_4.$$

Auch durch Sättigen des durch trockene Destillation erhaltenen kohlensauren Ammoniums mittelst Salzsäure, Abdampfen der Lösung und Sublimation wird Chlorammonium erhalten.

Anwendung.

Der Salmiak dient zur Bereitung des reinen kaustischen und kohlensauren Ammoniaks, ferner findet er in der Färberei und beim Kattundrucke, beim Verzinnen des Kupfers und Eisens und beim Löthen Verwendung. In der Therapie gilt er als ein ausgezeichnetes Expectorans, das sowohl in Form von Mixturen als Inhalationen zur Anwendung kommt. Da er sich in Wasser unter beträchtlicher Wärmebindung auflöst, so kann man sich seiner zur Herstellung von Kältemischungen in jenen Fällen bedienen, wo Eis nicht zu beschaffen ist.

Bromammonium.

Bromammonium. (*Ammonium bromatum.*) Es krystallisirt in weissen Würfeln, die in Wasser leicht löslich sind und den stechend salzigen Geschmack des Salmiaks besitzen. Es wird erhalten, indem man Ammoniak durch Bromwasserstoffsäure neutralisirt.

Es gilt für das wirksamste Bromsalz und wird von vielen Aerzten dem Bromkalium (s. S. 496) vorgezogen. Jedenfalls erheischt seine Anwendung grössere Vorsicht.

Kennzeichen der Ammoniumsalze.

Kennzeichen der Ammoniumsalze. Alle Ammoniumsalze verflüchtigen sich entweder in der Hitze unzersetzt oder unter Dissociation. Sie sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, krystallisirbar, schmecken stechend salzig und lösen sich leicht in Wasser. Viele verlieren beim Abdampfen ihrer wässerigen Lösung, einige schon beim blossen Liegen an der Luft, Ammoniak. Mit den Alkalien und anderen stark basischen Metallhydroxyden zusammengerieben oder erwärmt, entwickeln sie Ammoniak, erkennbar am Geruche, und an der Bräunung eines darüber gehaltenen Curcumapapieres, sowie an der Eigenschaft, mit einer in Gestalt eines Tropfens an einem Glasstabe darüber gehaltenen flüchtigen Säure (Chlorwasserstoff) weisse Nebel zu bilden. Sie sind mit den Kalisalzen isomorph. Die Ammoniumsalze haben grosse Neigung, mit anderen Salzen Doppelsalze zu bilden. Platinchlorid fällt daraus einen gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid.

Die Ammoniumsalze finden sich in der Natur ziemlich verbreitet, so in der Luft, im Schnee- und Regenwasser, im Seewasser, gewissen Mineralwässern, im Steinsalz gewisser Salinen, in der Dammerde und überall da, wo stickstoffhaltige thierische Stoffe in Fäulniss und Verwesung übergehen. Eine sehr gewöhnliche Bildungsweise des Ammoniaks in Form von kohlensaurem Ammoniak ist die trockene Destillation stickstoffhaltiger thierischer Stoffe und die Fäulniss des Harns.

Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel.

Ammoniumsulfobasen.

Schwefelammonium.

Schwefelammonium. $(\overset{v}{H_4N})_2S$. Diese dem Einfach-Schwefelkalium correspondirende Verbindung stellt farblose, nadelförmige Krystalle von alkalischer Reaction dar, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzen, indem sie einen Theil ihres Ammoniaks verlieren.

In Lösung erhält man es, wenn man wässeriges kaustisches Ammoniak in zwei gleiche Theile theilt, den einen mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und dann den anderen hinzufügt. In Krystallen erhält man die Verbindung, wenn man 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas mit etwas mehr wie 2 Vol. Ammoniakgas bei sehr niederer Temperatur (— 18°) vermischt:

$$H_2S + 2H_3N = (H_4N)_2S.$$

Ammoniumsulfhydrat.

Ammoniumhydrosulfid. Ammoniumsulfhydrat: $(\overset{v}{H_4N})\overset{II}{S}H$. Ist die dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd entsprechende Schwefelverbindung; sie bildet farblose, sehr flüchtige, durchdringend nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riechende, an der Luft sich rasch gelb färbende, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. Die Lösung ist anfangs farblos, färbt sich aber an der Luft ebenfalls rasch gelb.

Man erhält Ammoniumhydrosulfid in Krystallen durch Vereinigung gleicher Volumina Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgas bei starker Abkühlung:

$$H_3N + H_2S = (H_4N)SH,$$

oder wenn man durch eine Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Alkohol trockenes Schwefelwasserstoffgas leitet. In Lösung erhält man diese Verbindung, wenn man kaustischen Ammoniakliquor mit Schwefelwasserstoffgas sättigt. Die auf diese oder oben beschriebene Weise erhaltene Lösung ist es, die unter dem Namen Schwefelammonium in der analytischen Chemie eine so häufige Anwendung findet und insbesondere dazu dient, solche Metalle, deren Schwefelverbindungen in der freien Säure unter Schwefelwasserstoffentwickelung auflöslich sind, aus ihren Salzlösungen in Form von Schwefelverbindungen abzuscheiden (vergl. S. 201 und 202).

Das Ammoniumhydrosulfid ist eine sehr starke Sulfobase. Digerirt man elektronegative Sulfide (Sulfosäureanhydride) mit demselben, so bilden sich Sulfosalze.

Oxyammoniumsalze oder Hydroxylaminsalze.

Bei der Reduction von salpetriger Säure oder von Salpetersäure durch Wasserstoff *in statu nascendi*, sowie auch durch directe Vereinigung

von Stickoxyd mit Wasserstoff, entwickelt aus Zinn und verdünnter Salzsäure, aber auch auf mehrfache andere Weise, so durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf gewisse organische Nitrokörper (Nitropropan u. a.) bilden sich neben Ammoniumsalzen die Salze einer Basis, welche als Hydroxylamin bezeichnet wird und welcher nach der Zusammensetzung ihrer Salze die empirische Formel

$$H_3NO$$

zukommt. Ihre Bildung durch Reduction der Salpetersäure erläutert nachstehende Formelgleichung:

$$HNO_3 + 6H = H_3NO + 2H_2O.$$

Die freie Basis ist nur in wässeriger Lösung bekannt, welche völlig geruchlos ist, aber stark alkalisch reagirt. Wird diese Lösung erhitzt, so verflüchtigt sich ein Theil, wie es scheint, unzersetzt, der grösste Theil aber zersetzt sich unter Entwickelung von Ammoniak. Verdunstet hinterlässt dieselbe keinen Rückstand. Die Lösung wirkt auf viele Metalllösungen reducirend und fällt aus den Auflösungen von Silber- und Quecksilbersalzen die Metalle. Wird eine concentrirte Lösung mit Kali- oder Natronlauge versetzt, so entwickelt sich unter lebhaftem Aufbrausen Stickstoff, etwas Stickoxydul und Ammoniak.

Die Salze des Hydroxylamins sind gut charakterisirt und krystallisirbar. Sie entstehen durch directe Vereinigung des Hydroxylamins mit den Säuren ohne Wasseraustritt.

Bezüglich unserer Vorstellungen über die Constitution des Hydroxylamins herrscht gegenwärtig noch keine Uebereinstimmung. Sein Entdecker, Lossen, betrachtete es anfänglich als hydroxylirtes Amin: H_2NOH, welche Auffassung elektrochemisch also gedeutet werden müsste: $\overset{+}{H_2}\overset{\mathrm{III}}{N}\overset{-\,+}{O}\overset{-}{H}$. Diese Deutung, welche unterdessen von ihrem Aufsteller zurückgezogen wurde, und einer anderen, nicht besser begründbaren wich, lässt sich aber, wie man auch die Function des Hydroxyls der Basen deuten möge, mit der Theorie der Salzbildung nicht vereinbaren. Denn ob man z. B. die Bildung von Kaliumsulfat im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}\left[\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right]SO_2 = \begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}SO_2 + 2H_2O$$

oder:

$$\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\left[\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right]\begin{matrix}O\\O\end{matrix}SO_2 = \begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}SO_2 + 2H_2O$$

deute: immer wird der Thatsache Rechnung getragen, dass die Salzbildung von einer Wasserabspaltung begleitet ist. Das angebliche Hydroxylamin vereinigt sich aber mit Säuren ohne Wasseraustritt.

Wesentlich anders ist die Auffassung Kolbe's. Kolbe betrachtet das Hydroxylamin als Ammoniak, worin 1 Atom Wasserstoff durch Hydroxyl vertreten ist, und auch die Function desselben übernommen hat. Diese Verbindung heisst er Oxyamin, geeigneter

wäre wohl: Oxyammoniak. Bilden wir uns nun eine Vorstellung über die elektrochemische Function der Glieder dieses Oxyammoniaks, so kann die nur folgende sein:

$$\left.\begin{matrix}\overset{+-+}{HO}\\ \overset{+}{H}\\ \overset{+}{H}\end{matrix}\right\}\overset{-}{N} \text{ entsprechend der des Ammoniaks: } \left.\begin{matrix}\overset{+}{H}\\ \overset{+}{H}\\ \overset{+}{H}\end{matrix}\right\}\overset{-}{N};$$

vereinigt sich dieses Oxyammoniak mit Säuren, so geht es, wie das Ammoniak in Ammonium, in Oxyammonium über:

$$\left.\begin{matrix}HO\\ H_2\end{matrix}\right\}N + HCl = \left.\begin{matrix}HO\\ H_3\end{matrix}\right\}NCl.$$

Diese Deutung hat den Vorzug, dass sie sich mit der Theorie der Ammoniumsalze, und wenn man sich die Annahme eines Oxyammoniumhydroxyds: $\left.\begin{matrix}HO\\ H_3\end{matrix}\right\}\overset{v}{N}OH$, gestattet, der der Salze überhaupt, in vollkommener Uebereinstimmung befindet.

Salzsaures Hydroxylamin: H_3NO, HCl. Oxyammoniumchlorid: $\left.\begin{matrix}HO\\ H_3\end{matrix}\right\}\overset{v}{N}Cl$. Es krystallisirt aus Wasser in Blättern, aus Alkohol in spiessigen (monoklinen) Krystallen, ist löslich in Wasser und selbst in absolutem Alkohol (Trennung von Salmiak), schmilzt bei 151° und zersetzt sich, stärker erhitzt, in Stickstoff, Salzsäure, Salmiak und Wasser.

Schwefelsaures Hydroxylamin, $(H_3NO)_2H_2SO_4$. Oxyammoniumsulfat, $\left(\left.\begin{matrix}HO\\ H_3\end{matrix}\right\}\overset{v}{N}\right)_2SO_4$. Es krystallisirt in grossen monoklinen Prismen und ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Spectralanalyse.

Unsere gewöhnlichen Beleuchtungsflammen: Gasflammen, Petroleumlampen, sowie auch gewisse zur Weissgluth erhitzte starre Körper, strahlen Licht von allen möglichen Wellenlängen aus und geben daher, durch ein Prisma gebrochen, ein sogenanntes continuirliches Spectrum, welches alle Farben vom Roth bis zum Ultraviolett und keinerlei dunkle Linien zeigt. Denn im weissen Lichte befinden sich die lichtaussendenden Materien noch im Zustande chemischer Vereinigung, oder, insofern sie Elemente sind, in Form dichterer Aggregate, welche Licht von den verschiedensten Wellenlängen aussenden. Wird aber jener durch die Hitze aufgehoben, zerfällt die Verbindung in ihre einfachen Bestandtheile oder verwandeln sich dieselben in glühende Gase, so wird nur Licht von einzelnen bestimmten Wellenlängen ausgestrahlt, welches, durch ein stark

brechendes Prisma gebrochen, ein unterbrochenes Spectrum erzeugt. Ein solches unterbrochenes Spectrum weist auf dunkelem Grunde nur einzelne helle Linien auf, welche für die betreffenden elementaren glühenden Gase so durchaus in Bezug auf Färbung und Lage charakteristisch sind, dass keine zwei der uns bekannten Substanzen dieselben gefärbten Linien in derselben Anordnung ergeben. Die spectralanalytische Zerlegung des von glühenden Gasen ausgesendeten Lichtes befähigt somit, die Natur der Lichtquelle selbst zu erkennen und zu unterscheiden. Aus diesem Grunde bezeichnet man die Methode der auf diesem Verhalten beruhenden Forschung als Spectralanalyse.

Die Spectralanalyse ist die unsterbliche Leistung zweier Forscher, des Chemikers R. Bunsen und des Physikers G. Kirchhoff, welche zu gemeinsamer Arbeit sich verbunden hatten. Es ist schwer zu sagen, was man an dieser Leistung mehr bewundern soll: die Genauigkeit der Versuche oder die Kühnheit der Schlüsse, welche daraus sofort gezogen wurden. Vielleicht noch nie ist eine wissenschaftliche Entdeckung ersten Ranges so durchdacht, so vollendet aus den Händen ihrer Urheber hervorgegangen, vielleicht noch nie ist ihre Tragweite von diesen mit solcher Kühnheit und Sicherheit vorhergesagt worden. Gleich in der ersten, gemeinsam publicirten Abhandlung (Annal. d. Physik u. Chemie, herausgegeben von Poggendorff, Bd. 110, S. 185) wird uns gesagt: „Wie es als Charakter einer Fällung gilt, dass sie gelatinös, pulverförmig, käsig, körnig, oder krystallinisch ist, so zeigen auch die Spectrallinien ihr eigenthümliches Verhalten, indem die einen an ihren Rändern scharf begrenzt, die anderen entweder nur nach einer oder nach beiden Seiten entweder gleichartig oder ungleichartig verwaschen, oder indem die anderen breiter, die anderen schmäler erscheinen. Und wie wir nur diejenigen Niederschläge, welche bei möglichst grosser Verdünnung der zu fällenden Substanz noch zum Vorschein kommen, als Erkennungsmittel verwenden, so benutzt man auch zur Spectralanalyse zu diesem Zwecke nur diejenigen Linien, welche zu ihrer Erzeugung die geringste Menge Substanz und eine nicht allzu hohe Temperatur erfordern. In Beziehung auf solche Kennzeichen stehen sich daher beide Methoden ziemlich gleich. Dagegen gewährt die Spectralanalyse rücksichtlich der als Reactionsmittel benutzten Farbenerscheinungen eine Eigenthümlichkeit, die ihr unbedingt einen Vorzug vor jeder anderen analytischen Methode sichern muss. Unter den Niederschlägen, die zur Erkennung von Stoffen bestimmt sind, erscheinen die meisten weiss und nur einige gefärbt. Dabei ist die Färbung der letzteren nur wenig constant und variirt in den verschiedensten Abstufungen je nach der dichteren oder mehr zertheilten Form der Fällung. Oft reicht schon die kleinste Beimengung eines fremden Stoffes hin, eine charakteristische Färbung bis zur Unkenntlichkeit zu verwischen. Feinere Farbenunterschiede der Niederschläge kommen daher als chemische Kennzeichen gar nicht mehr in Frage. Bei der Spectralanalyse dagegen erscheinen die farbigen

Streifen unberührt von solchen fremden Einflüssen und unverändert durch die Dazwischenkunft anderer Stoffe. Die Stellen, welche sie im Spectrum einnehmen, bedingen eine chemische Eigenschaft, die so unwandelbarer und fundamentaler Natur ist, wie das Atomgewicht der Stoffe und lassen sich daher mit einer fast astronomischen Genauigkeit bestimmen. Was aber der spectralanalytischen Methode eine ganz besondere Bedeutung verleiht, ist der Umstand, dass sie die Schranken, bis zu welchen bisher die chemischen Kennzeichen der Materie reichten, fast ins Unbegrenzte hinausrückt. Sie verspricht uns über die Verbreitung und Anordnung der Stoffe in den geologischen Formationen die werthvollsten Aufschlüsse. Schon die wenigen Versuche, welche diese Abhandlung enthält, führen zu dem unerwarteten Aufschlusse, dass nicht nur Kalium und Natrium, sondern auch Lithium und Strontium zu den zwar nur in geringer Menge, aber allgemein verbreiteten Stoffen unseres Erdkörpers gezählt werden müssen. Für die Entdeckung bisher noch nicht aufgefundener Elemente dürfte die Spectralanalyse eine nicht minder wichtige Bedeutung gewinnen; denn wenn es Stoffe giebt, die so sparsam in der Natur verbreitet sind, dass uns die bisherigen Mittel der Analyse bei ihrer Erkennung und Abscheidung im Stiche lassen, so wird man hoffen dürfen, viele solcher Stoffe noch in Mengen zu erkennen und zu bestimmen, die sich auf gewöhnlichem Wege jeder chemischen Wahrnehmung entziehen." Als Kirchhoff und Bunsen dieses schrieben, war ihre Vorhersage schon theilweise in Erfüllung gegangen, denn sie waren einem der beiden von ihnen entdeckten Elemente, dem Caesium, schon auf der Spur und diesem konnten sie dann etwas später das Rubidium beifügen. Wie ausserordentlich empfindlich die spectralanalytischen Reactionen sind, welch ungeheure Opfer an Zeit und Mühe gebracht werden mussten und welch chemische Umsicht erforderlich war, um die beiden Elemente in Verbindungsformen darzustellen, die in allgemein chemischer Beziehung studirt werden konnten, beweist der eine Umstand, „dass es der Verarbeitung von 44 000 kg Dürkheimer Soolwasser und 150 kg Lepidolith bedurfte, um die nur wenige Gramm betragende Menge des für die Untersuchung erforderlichen Materials zu erhalten" (l. c. Bd. 113, S. 338). Aber die Vorhersage sollte noch viel glänzender in Erfüllung gehen: auf spectralanalytischem Wege wurde noch in demselben Jahre — 1861 — von Crookes und bald darauf von Lamy das Thallium, 1863 durch Reich und Richter das Indium, und 1875 durch Lecoq de Boisbaudran das Gallium entdeckt.

Doch die Spectralanalyse war einer noch viel grösseren Anwendbarkeit fähig. Wenn auf dem Epitaph des grossen Optikers Fraunhofer der schöne Spruch zu lesen ist: „approximavit sidera", so gilt derselbe in ungleich höherem Grade für den Spectralapparat. Mittelst dieses Apparates, der heute in der Astronomie eine so wichtige Rolle spielt, wie das Fernrohr, ist es gelungen, über die chemische Natur der Sonne,

der Fixsterne und der sie umgebenden Dampfhüllen die überraschendsten Aufschlüsse zu erhalten. Auch dies wurde von den beiden grossen Entdeckern sofort vorhergesehen. In der zuerst citirten Abhandlung lesen wir etwas weiter unten:

„Bietet einerseits die Spectralanalyse ein Mittel von bewunderungswürdiger Einfachheit dar, die kleinsten Spuren gewisser Elemente in irdischen Körpern zu entdecken, so eröffnet sie andererseits der chemischen Forschung ein bisher völlig verschlossenes Gebiet, das weit über die Grenzen der Erde, ja selbst unseres Sonnensystems, hinausreicht. Da es bei der in Rede stehenden analytischen Methode ausreicht, das glühende Gas, um dessen Analyse es sich handelt, zu sehen, so liegt der Gedanke nahe, dass dieselbe auch anwendbar sei auf die Atmosphäre der Sonne und die helleren Fixsterne. Sie bedarf aber hier einer Modification wegen des Lichtes, welches die Kerne dieser Weltkörper ausstrahlen. In seiner Abhandlung „über das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht" (Kirchhoff, Annal. d. Phys. und Chem. Bd. 109, S. 275) hat einer von uns durch theoretische Betrachtungen nachgewiesen, dass das Spectrum eines glühenden Gases umgekehrt wird, d. h. dass die hellen Linien in dunkele sich verwandeln, wenn hinter dasselbe eine Lichtquelle von hinreichender Intensität gebracht wird, die an sich ein continuirliches Spectrum giebt. Es lässt sich hieraus schliessen, dass das Sonnenspectrum mit seinen dunkeln Linien nichts anderes ist, als die Umkehrung des Spectrums, welches die Atmosphäre der Sonne für sich zeigen würde. Hiernach erfordert die chemische Analyse der Sonnenatmosphäre nur die Aufsuchung derjenigen Stoffe, die, in eine Flamme gebracht, helle Linien hervortreten lassen, die mit den dunkeln Linien des Sonnenspectrums coincidiren."

Absorptionsbänder.

Ein continuirliches Spectrum, welches eine gewöhnliche Beleuchtungsflamme liefert, erleidet ferner oft ganz charakteristische Veränderungen, wenn man zwischen die Flamme und den Spectralapparat Lösungen gewisser gefärbter Stoffe, z. B. Blut, in Glasgefässen in nicht zu dicker Schicht einschaltet. Man beobachtet dann nämlich kein continuirliches Spectrum mehr, sondern an einzelnen Stellen dunkle Streifen (Absorptionsstreifen, Spectralbänder), welche durch Lichtabsorption der Lösung hervorgerufen werden. Diese Streifen sind durch ihre Zahl, Breite, Begrenzung, und durch ihre unveränderliche Lage für die betreffenden gelösten Stoffe äusserst charakteristisch, und wie die Anordnung der hellen Linien der Spectra glühender Gase, so kann auch die Lage jener Streifen durch Vergleichung mit der Lage der Fraunhofer'schen Linien des Sonnenspectrums genau bestimmt werden. Dieses Verhalten ist selbst für die gerichtliche Chemie von Wichtigkeit geworden. So giebt z. B. Blutfarbstoff, der aus dem arteriellen Blute stammt, ein sehr charakteristisches Absorptionsspectrum. Von diesem aber ist wesentlich verschieden das Absorptionsspectrum eines Blutes,

dem etwas Kohlenoxyd beigemischt ist und dieses wiederum von dem, welches etwas Blausäure enthält. Man kann also Kohlenoxyd und Blausäure bei Vergiftungsfällen im Blute durch die betreffenden Absorptionsspectra nachweisen. Auch farblose Lösungen, wie solche von Didym- und Erbiumsalzen, geben zuweilen Absorptionsspectra. Der Apparat, der zur Beobachtung der gefärbten Flammenspectra und aller anderen erwähnten Spectralerscheinungen dient: das Spectroskop, versinnlicht Fig. 202. Mittelst dieses Apparates lässt man die Strahlen der gefärbten Flammen zunächst durch einen engen Spalt, sodann durch ein stark brechendes Prisma fallen und beobachtet dann das so erzeugte Spectrum mittelst eines Fernrohres.

Auf der Mitte der kreisförmigen Platte p ist das Prisma P befestigt. B ist das (astronomische) Beobachtungsfernrohr, A ist ein Fernrohr, dessen Ocular herausgenommen und durch ein Stanniolblatt ersetzt ist, in dessen Mitte ein

Fig. 202.



senkrechter Spalt eingeschnitten ist. Durch diesen Spalt treten die Strahlen der Flamme, die hinter demselben mit einer Bunsen'schen Gaslampe hervorgerufen wird, in deren nichtleuchtenden Theil man an der Oese eines Platindrahtes die Substanzen bringt, deren Flammenspectrum untersucht werden soll. Das Rohr C trägt die photographische Abbildung einer Millimeterscala, die mit Stanniol so weit gedeckt ist, dass nur der schmale Streifen, auf dem die Theilstriche und die Zahlen sich befinden, sichtbar ist. Diese Scala wird durch eine dicht dahinter aufgestellte Lampenflamme erleuchtet. Die Achsen der Rohre B und C gehen auf die Mitte der einen Prismenfläche und sind gegen diese gleich geneigt, die Achse von A geht auf die Mitte der anderen Prismenfläche. In Folge dieser Stellung erscheinen die durch Brechung des von A kommenden, gefärbten Lichtes entstehenden Spectra, und das durch totale Reflexion entstehende Spiegelbild der in C befindlichen Scala an einem und demselben Orte, so dass die Stellung und gegenseitige Entfernung der Spectral-

linien unmittelbar auf der Scala abgelesen werden können. Die Flammenspectra sind nämlich auch dadurch charakterisirt, dass die Linien darin eine unveränderliche, bestimmte Lage haben.

Viele Metalle können mit der Gasflamme nicht spectroskopisch untersucht werden, da sie zu ihrer Vergasung weit höhere Temperaturen, als sie die Gasflamme zu liefern vermag, beanspruchen. Um die Spectra derartiger Metalle beobachten zu können, lässt man starke elektrische Funken zwischen Polspitzen überspringen, die aus den betreffenden Metallen gefertigt sind, wobei Spuren derselben verflüchtigt werden. Auf diese Weise sind die feuerbeständigsten Metalle, wie Eisen, Gold, Platin, spectroskopisch untersucht. Die Spectra solcher Metalle sind aber meist sehr complicirt und zeigen eine grosse Anzahl heller Linien. So giebt das Eisen über 450 solcher Linien. Sollen die Spectra elementarer Gase untersucht werden, so schliesst man sie in sehr verdünntem Zustande in sogenannte Geissler'sche Röhren ein, und leitet, während man sie mit dem Spectroskope untersucht, den Inductionsstrom hindurch, wobei sie ins Leuchten gerathen. Lässt man durch die Gase elektrische Funken durchschlagen, so erscheinen die Funken charakteristisch gefärbt. So leuchtet Wasserstoff mit rothem Lichte und zeigt im Spectrum eine hellrothe, eine blaue und eine grüne Linie. Stickstoff leuchtet violett und giebt ein aus vielen Linien bestehendes Spectrum, unter denen die violetten vorwiegen.

II. Metalle der alkalischen Erden.

Calcium. Baryum. Strontium.

Allgemeiner Charakter.

Die Erdalkalimetalle besitzen einen ausgezeichneten Metallglanz, sind goldgelb, bei gewöhnlicher Temperatur hart, ductil und hämmerbar, können also zu Drähten ausgezogen und zu Blättchen ausgewalzt werden, lassen sich feilen und schmelzen erst in der Rothglühhitze. Sie sind schwerer wie Wasser (Volumgewicht 1,57 bis 2,5), laufen an feuchter Luft an, halten sich aber in trockener ziemlich unverändert. Das Wasser zersetzen sie schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Wasserstoffgasentwickelung. An der Luft erhitzt, verbrennen sie mit glänzendem Lichte zu Oxyden; mit Chlor und Schwefel vereinigen sie sich beim Erwärmen gleichfalls unter Feuererscheinung.

Die Oxyde dieser Metalle heissen alkalische Erden und zwar, weil sie in ihren Eigenschaften sich einerseits den Alkalien, andererseits aber den früher als Erden bezeichneten Oxyden gewisser Metalle anschliessen. Sie sind starke Salzbasen, vereinigen sich mit Wasser unter starker Erwärmung und bilden dann sehr beständige Hydrate oder Hydroxyde; dieselben haben einen ätzenden, laugenhaften Geschmack, der aber weniger stark ist als der der kaustischen Alkalien. Dies rührt wohl zum Theil davon her, dass sie in Wasser weniger leicht löslich sind als letztere; die Lösungen reagiren stark alkalisch. Die Hydroxyde

r alkalischen Erden sind bei gewöhnlichen Hitzegraden feuerbeständig; s der Luft ziehen sie Kohlensäure an. Die Salze dieser Metalle sind r zum Theil in Wasser löslich; namentlich sind die neutralen kohlenuren und phosphorsauren darin unlöslich. Es werden daher ihre löshen Salze durch phosphorsaure und kohlensaure Alkalien gefällt.

Sämmtliche hierher gehörigen Metalle sind zweiwerthig.

Calcium.

Symb. Ca. Atomgew. = 40. Volumgew. = 1,577. Zweiwerthig.

Eigenschaften.

Das Calcium besitzt eine hellgelbe Farbe, etwa wie das Glockenetall, hat vollkommenen Metallglanz, die Härte des Kalkspaths und nen hackigen, etwas ins Körnige gehenden Bruch. Es lässt sich zu rähten ausziehen und zu dünnen Platten aushämmern, sich schneiden d feilen. In trockener Luft hält es sich lange Zeit unverändert, in uchter bedeckt es sich mit einer Oxydschicht. Es zersetzt das Wasser i gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Erhitzung, schmilzt in der thgluth und oxydirt sich, an der Luft erhitzt, mit lebhafter Feuerscheinung. Auch im Chlor-, Jod- und Bromgase verbrennt es. Von rdünnten Mineralsäuren wird es rasch oxydirt, von concentrirter Saltersäure wird es merkwürdiger Weise nicht angegriffen.

Vorkommen.

Durch seine Verbindungen gehört das Calcium zu den verbreitetsten ementen, für sich kommt es aber in der Natur nicht vor.

Darstellung.

Darstellung. Calcium wurde von Bunsen und Matthiessen f elektrolytischem Wege zuerst rein dargestellt. Man erhält es aber ch, indem man Jodcalcium durch Natrium in hoher Temperatur zertzt oder indem man ein Gemenge von Chlorcalcium, Zink und Natrium rk erhitzt. In letzterem Falle erhält man eine Legirung von Calcium d Zink, aus welcher das Zink abdestillirt werden kann.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Calcium wurde zuerst von Davy 1808 aus seinem loride auf elektrolytischem Wege, aber nicht rein, sondern mit Quecksilber algamirt, abgeschieden. Seine Reindarstellung lehrten erst Bunsen und atthiessen 1855.

Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff.

Es giebt zwei Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff. Diese sind:

	Calcium		Sauerstoff
CaO, Calciumoxyd	40	:	16
CaO_2, Calciumsuperoxyd	40	:	32.

Calciumoxyd.

Syn. Kalk oder Kalkerde.

CaO.

Moleculargewicht = 56.

Eigenschaften. Das Calciumoxyd bildet eine weisse, erdige, im Gebläsefeuer unschmelzbare Masse von kaustischem Geschmacke; sie zieht aus der Luft Kohlensäure und Wasser an, wobei compacte Stücke zu einem feinen Pulver zerfallen. Im gewerblichen Leben wird das Calciumoxyd gewöhnlich gebrannter Kalk genannt.

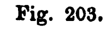
Zu chemischen Zwecken erhält man denselben, wenn man reinen kohlensauren Kalk (Marmor oder Kalkspath) glüht. Dadurch wird die Kohlensäure ausgetrieben und Calciumoxyd bleibt zurück:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Die Austreibung der Kohlensäure erfolgt nur dann vollständig, wenn während des Glühens ein indifferentes Gas (Kohlenoxyd oder Luft) über den Kalk hinwegstreicht. Man bewerkstelligt dies am einfachsten dadurch, dass man den zu glühenden kohlensauren Kalk unmittelbar in das Kohlenfeuer einlegt. Soll das Glühen in einem Tiegel vorgenommen werden, so legt man auf den Boden desselben ein Stück Kohle oder schichtet solche zwischen den kohlensauren Kalk; die glühende Kohle reducirt die Kohlensäure zu Kohlenoxyd und dieselbe wird auf solche Weise vollständig ausgetrieben.

Um den gebrannten Kalk zu gewerblichen Zwecken im Grossen darzustellen, bedient man sich besonderer Oefen, der Kalköfen. Dieselben sind entweder auf periodischen oder auf continuirlichen Betrieb eingerichtet. Einen Ofen der ersteren Art zeigt Fig. 203. Der eiförmige Feuerraum ist mit feuerfesten Backsteinen ausgemauert. In der Regel besitzen diese Oefen keinen Rost, sondern man errichtet mittelst der grössten Kalksteine ein Gewölbe, welches dann die übrigen Steine, die von oben her eingeschichtet werden, zu tragen hat. Beim Einschichten hat man darauf zu achten, dass genügend Zwischenräume vorhanden sind, welche das Entweichen der Feuerungsgase gestatten. Unter dem Gewölbe befindet sich der Feuerraum. Das Feuer wird anfangs mässig unterhalten und dann nach und nach verstärkt. Wenn die Steine ätzend gebrannt sind, was je nach Grösse des Ofens und der Art der Feuerung 36 bis 48 Stunden in Anspruch nimmt, so lässt man erkalten und nimmt dann die Steine heraus. Die Oefen mit unterbrochenem Betriebe leiden an dem Uebelstande, dass sie jedesmal vollständig erkalten müssen, wodurch eine sehr beträchtliche Menge von Wärme nutzlos verloren

geht. Hiervon frei sind die Oefen mit continuirlichem Betriebe; von der Einrichtung solcher giebt Fig. 204 eine Vorstellung. Der gebrannte


Fig. 203.

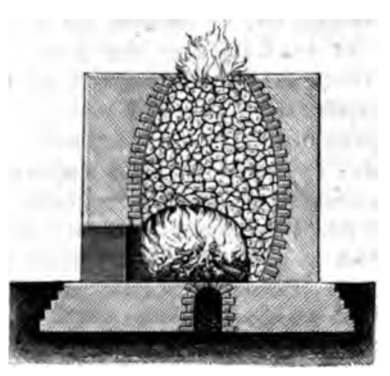
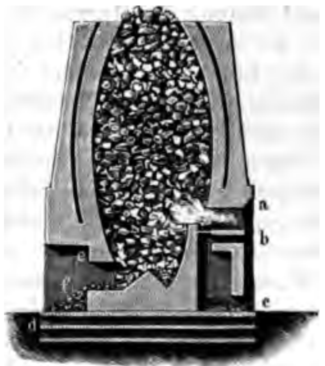



Fig. 204.



Kalk wird durch die seitliche Oeffnung bei *ef* herausgezogen, während von oben her neuer Kalkstein eingetragen wird.

Calciumhydroxyd.

Syn. Kalkhydrat.

$$CaO_2H_2 \text{ oder } \overset{II}{Ca}\begin{cases}OH\\OH\end{cases}.$$

Wird gebrannter Kalk mit Wasser übergossen, so erhitzt er sich sehr heftig, dehnt sich stark aus und zerfällt dann zu einem weissen Pulver. Diese Erscheinung beruht darauf, dass derselbe ungefähr ein Drittel seines Gewichtes Wasser chemisch bindet und in Kalkhydrat übergeht:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

Diesen Vorgang bezeichnet man als Kalklöschen.

Das Kalkhydrat stellt ein weisses, zartes Pulver dar, welches kaustisch schmeckt, alkalisch reagirt und in der Glühhitze wieder in Kalk und Wasser zerfällt. In Wasser ist es, wenngleich in geringer Menge, löslich; 1000 Thle. Wasser lösen in der Kälte etwas mehr, in der Wärme etwas weniger als 1 Thl. Kalkhydrat; daher wird bei gewöhnlicher Temperatur bereitetes Kalkwasser durch Kochen getrübt.

Kalkwasser.

Die wässerige Auflösung, welche den Namen Kalkwasser führt, schmeckt und reagirt alkalisch und zieht aus der Luft Kohlensäure an, wobei sich das darin aufgelöste Calciumhydroxyd als unlöslicher kohlensaurer Kalk niederschlägt. Das Kalkwasser muss daher in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Es wird zuweilen innerlich bei

Säurebildung und dadurch bedingter Blähsucht angewendet; mit Leinöl liefert es zusammengeschüttelt ein Liniment, das bei Verbrennungen gute Dienste leistet.

Kalkbrei.

Wird bei der Bereitung des Kalkhydrates mehr Wasser zugegossen, als zur Bildung des Hydroxyds erforderlich ist, so entsteht ein weisser Brei, die sogenannte Kalkmilch. In der Ruhe setzt sich daraus ungelöstes Kalkhydrat ab und die darüber stehende Flüssigkeit ist eine Auflösung desselben in Wasser, das Kalkwasser. Dies ist auch die Methode, deren man sich bei der Bereitung des Kalkwassers bedient.

Der Kalkstein, wie er in der Natur vorkommt, ist keineswegs reiner kohlensaurer Kalk, sondern enthält verschiedene Nebenbestandtheile, von denen seine Anwendbarkeit abhängig ist. Wird verhältnissmässig reiner kohlensaurer Kalk gebrannt, so erhält man ein Product, welches sich mit Wasser gut ablöscht, einen dicken, zähen Brei bildet, der einen grossen Zusatz von Sand verträgt. Ein solcher Kalk wird fetter Kalk genannt und bildet das beste Material zu dem Luftmörtel. Derselbe, ein Gemenge von Kalkbrei und Sand, hat bekanntlich die Eigenschaft, an der Luft nach und nach zu erhärten und wird deshalb seit uralter Zeit angewendet, um als Bindemittel zwischen Bausteinen zu dienen und so aus einzelnen Steinen ein zusammenhängendes und fest verbundenes Ganze, eine Mauer und dergleichen, aufzuführen. Die Erhärtung des Luftmörtels beruht darauf, dass das Kalkhydrat sein Wasser nach und nach abgiebt, dafür Kohlensäure aus der Luft aufnimmt und sich so allmählich in festen kohlensauren Kalk verwandelt. Der zugesetzte Sand dient nur dazu, die zu verbindenden Oberflächen zu vergrössern und somit die Adhäsion zu erhöhen; seine Wirksamkeit ist demnach eine physikalische und nicht eine chemische. Der Process der Erhärtung darf als vollendet angesehen werden, wenn sämmtliches Kalkhydrat in kohlensauren Kalk verwandelt ist. Hierzu ist, je nach Dicke der Mauer, oft eine lange Reihe von Jahren nothwendig, es genügen aber schon einige Tage, um ihr eine gewisse Festigkeit zu verleihen.

Luftmörtel.

Hydraulischer Mörtel.

Magnesia- und thonhaltiger (kieselsaure Thonerde) kohlensaurer Kalk liefert durch das Brennen einen Aetzkalk, der sich mit Wasser nur schlecht ablöscht und einen Brei bildet, welcher sich mehr sandig anfühlt. Solchen Kalk heisst man mageren Kalk und dieser eignet sich wenig oder gar nicht zu Luftmörtel. Beträgt der Kieselsäuregehalt eines solchen Kalksteines mehr als 20 Proc., so giebt er nach dem Brennen einen Mörtel, der die wichtige Eigenschaft besitzt, unter Wasser zu erhärten. Einen solchen Mörtel heisst man hydraulischen oder Wassermörtel. Die Momente, auf welchen die Erhärtung des Wassermörtels beruht, sind noch nicht alle sicher festgestellt. Im Allgemeinen wird angenommen, dass durch das Brennen der hierzu geeigneten Kalksteine die darin enthaltene Kieselerde in jenen Zustand übergeführt wird, welchen der Chemiker als „Aufschliessen“ bezeichnet. Diese aufgeschlossene Kieselerde geht dann unter der Mitwirkung des Wassers

mit dem Kalke eine feste Verbindung ein; der überschüssige Kalk verwandelt sich nach und nach in kohlensauren. Die letztere Umwandlung scheint aber für das Erhärten von keiner wesentlichen Bedeutung zu sein.

Cement.

Unter Cement versteht man gewöhnlich jene Zuschläge, welche, dem Luftmörtel beigesetzt, diesem die Eigenschaften des Wassermörtels ertheilen. Sie werden in künstliche und natürliche unterschieden. In den künstlichen wird die Kieselerde durch Brennen, in den natürlichen ist sie durch vulcanische Processe aufgeschlossen. Solche natürliche Cemente sind der Duckstein oder Trass aus dem Brohlthale, die Puzzolane von Puzzuoli bei Neapel, der Santorin von der gleichnamigen griechischen Insel etc. Im gewöhnlichen Leben wird zwischen Cement und hydraulischem Mörtel nicht unterschieden; beide Ausdrücke werden als gleichbedeutend gebraucht.

Calciumsuperoxyd, CaO_2, kann in Gestalt krystallinischer Blättchen durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kalkwasser erhalten werden. Die Verbindung besitzt sehr geringe Beständigkeit.

Calcium- oder Kalksalze.

Die Kalksalze sind in allen drei Naturreichen sehr verbreitet. Im Mineralreiche sind es namentlich der kohlensaure und schwefelsaure Kalk, die ganze Gebirge bilden. Kalksalze sind ferner ein Bestandtheil der Asche von pflanzlichen und thierischen Substanzen, und finden sich in den Schalen der Schalthiere, den Muscheln, den Eierschalen, in reichlicher Menge in den Knochen, Knorpeln und anderen Geweben.

A. Sauerstoffsalze. Die wichtigeren sind folgende:

Calciumcarbonat.

Kohlensaurer Kalk. Calciumcarbonat. Kohlensaures Calcium, $CaCO_3$, oder $\overset{II}{Ca}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\overset{IV}{C}O$. Der kohlensaure Kalk gehört zu den verbreitetsten Körpern der Erdoberfläche und zwar findet er sich in zahlreichen Modificationen und in mehr oder weniger reinem Zustande; der äussere Charakter dieser Modificationen ist aber so verschieden, dass es nicht möglich ist, Allgemeines darüber anzugeben. Chemisch charakterisirt ist der kohlensaure Kalk durch seine Unlöslichkeit in reinem, durch seine Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser (s. S. 92); es bildet sich hierbei doppelt-kohlensaurer Kalk, der in Wasser löslich ist; ferner dadurch, dass er beim Glühen seine Kohlensäure verliert und in Calciumoxyd übergeht, eine Eigenschaft, auf der das Brennen des Kalkes beruht. Von stärkeren Säuren wird er unter Austreibung von Kohlensäure, indem sich das Kalksalz der angewendeten Säure bildet, zersetzt.

Vorkommen.

Vorkommen. Im Mineralreiche findet sich der kohlensaure Kalk in reinem Zustande als Kalkspath und Aragonit in wohlausgebildeten Krystallen, welche zwei verschiedenen Krystallsystemen angehören.

Kalkspath.

Der **Kalkspath** oder **Calcit** krystallisirt im hexagonalen Systeme; seine Grundformen gehören dem Rhomboëder und Skalenoëder oder auch dem hexagonalen Prisma, selten der Pyramide an. Die Zahl sämmtlicher Formen und Combinationen ist sehr gross und beträgt über 200. In Island bei Rödefiord findet sich eine Varietät des Kalkspathes: der isländische Doppelspath, welcher ausgezeichnete, vollkommen durchsichtige und gewöhnlich farblose rhomboëdrische Krystalle bildet, die zu optischen Zwecken Verwendung finden. — Ueberhaupt versteht man unter Kalkspath die frei auskrystallisirten oder doch deutlich individualisirten Varietäten, während die gleichfalls sehr zahlreichen und höchst wichtigen Formen mit krystallinisch faseriger, schaliger und körniger bis dichter Textur als Faserkalk, Schieferspath, Marmor, Kalkstein u. s. w. unterschieden werden. Die Tropfsteine (Stalactiten und Stalagmiten) bilden sich, wenn doppelt-kohlensauren Kalk gelöst haltende Wasser durch die Decke von Höhlungen dringen: die Kohlensäure und das Wasser verdunstet, während der kohlensaure Kalk sich niederschlägt und nach und nach oft die wunderbarsten Formen und Gestalten bildet. Aehnlich entstanden sind Kalksinter und Kalktuff. Kreide und Bergmilch sind weisse, erdige, leicht zerreibliche, amorphe oder kryptokrystallinische Varietäten des kohlensauren Kalkes.

Aragonit.

Der **Aragonit** krystallisirt in Formen, welche dem rhombischen Systeme angehören. Er bildet auch stängelige, ferner parallel und radialfaserige Aggregate; letztere sind namentlich als Erbsensteine bekannt. Krusten- und stalactitenartige Gebilde sind der Sprudelstein und die Eisenblüthe.

Der kohlensaure Kalk ist somit ein dimorpher Körper und die Verhältnisse der Dimorphie wurden zuerst an ihm näher studirt. Beide Modificationen lassen sich auch künstlich hervorbringen: in der Form des Calcits erhält man den kohlensauren Kalk aus seinen kalten, in der des Aragonits aus seinen heissen Lösungen.

Im Pflanzenreiche findet sich der kohlensaure Kalk stets in der Asche der Pflanzen, ist aber meist erst aus der Verbrennung organischer Kalksalze durch den Process der Einäscherung entstanden. Im Thierreiche ist er der vorwiegende Bestandtheil der Muscheln-, Austern-, Eierschalen, der Perlen, der Korallen, ferner des Hautskelettes der wirbellosen Thiere; er ist ferner ein Bestandtheil vieler thierischer Concretionen, des Speichels der Pferde und des Urins pflanzenfressender Thiere, auch in den Knochen der Wirbelthiere ist eine nicht unbeträchtliche Menge desselben enthalten.

Darstellung.

Darstellung. Künstlich wird kohlensaurer Kalk durch Fällen eines löslichen Kalksalzes mit kohlensaurem Natron als ein weisser Niederschlag gewonnen, der getrocknet ein feines weisses Pulver darstellt,

welches zum Reinigen der Zähne Verwendung findet (*Calcaria carbonica praecipitata*).

Schwefelsaurer Kalk. Calciumsulfat: $CaSO_4$, $\overset{II}{Ca}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\overset{VI}{SO_2}$. Dieses Salz findet sich in der Natur in zwei Hauptformen vor. Wir haben zu unterscheiden:

Eigenschaften und Vorkommen.

1. **Gyps**; dieser enthält 2 Mol. Krystallwasser, besitzt sonach die Formel $CaSO_4 + 2H_2O$; er tritt in grossen monoklinen Krystallen auf, die nicht selten Zwillinge bilden und die bekannte Schwalbenschwanzform zeigen. Die Krystalle sind zuweilen sehr vollkommen ausgebildet, besitzen eine sehr geringe Härte und sind etwas biegsam. Im dichteren, unreineren Zustande bildet der Gyps als Gypsstein mächtige Gebirgslager, im körnigen krystallinischen Zustande führt er den Namen Alabaster, in plattenförmigen Massen mit blätterigem Gefüge heisst er Fraueneis oder Marienglas, in stängeligen und faserigen Massen Fasergyps. Mit Kalium- und Magnesiumsulfat verbunden bildet er den Polyhalit, der ein Begleiter der Steinsalzlager von Stassfurt, Berchtesgaden, Ischl u. s. w. ist.

Gyps.

Der Gyps ist in Wasser nur schwierig löslich. 1000 Thle. Wasser nehmen bei 0° nicht mehr wie 2,05 Thle. auf; sein Löslichkeitsmaximum liegt bei 35°. Wird der krystallisirte Gyps erhitzt, so verliert er noch unter 150° sein Krystallwasser vollständig. Diese Operation wird im Grossen vorgenommen und als Gypsbrennen bezeichnet, das dadurch erzielte Product heisst gebrannter Gyps. Der gebrannte Gyps hat die merkwürdige und technisch sehr wichtige Eigenschaft, beim Anrühren mit Wasser seine beiden Molecüle Krystallwasser wieder aufzunehmen und dabei zu erstarren. Hierauf beruht die Anwendung des gebrannten Gypses zur Vervielfältigung plastischer Gegenstände, wie Büsten, Medaillen, Ornamente und dergleichen, ferner zu Gypsverbänden. Ersetzt man das Wasser beim Anrühren des gebrannten Gypses durch Gummi- oder Leimlösung, so besitzen die also dargestellten Gegenstände einen grösseren Grad von Härte und ein marmorähnliches Aussehen (Stucco). Ueber andere Härtungsmethoden, sowie über das Stearinisiren berichten die chemischen Technologien. — Wird der wasserhaltige Gyps über 200° erhitzt, so verliert er die Fähigkeit, sein Krystallwasser wieder aufzunehmen; in diesem Falle heisst er todtgebrannt.

Ausser der aus Vorstehendem ersichtlichen Verwendung dient der ungebrannte und gebrannte Gyps auch in der Landwirthschaft; er ist ein ausgezeichnetes Mittel, um die Fruchtbarkeit der Wiesen, Kleefelder etc. zu erhöhen. Ueber die Ursache seiner Wirksamkeit sind verschiedene Ansichten geltend gemacht worden; am wahrscheinlichsten ist es, dass sie auf der Fähigkeit des Gypses beruhe, Ammoniak zu binden und so dem Boden zu erhalten.

2. **Anhydrit**; dieser ist natürlich vorkommender wasserfreier schwefelsaurer Kalk; er krystallisirt im rhombischen Systeme, ist farblos, weiss

Anhydrit.

oder gefärbt und gleichfalls ein Begleiter der Salzlager. Den Wechseln der Temperatur und der Feuchtigkeit ausgesetzt, nimmt er allmählich Wasser auf und verwandelt sich so in Gyps.

Calciumnitrat.

Salpetersaurer Kalk. Calciumnitrat: $Ca(NO_3)_2$, $\overset{II}{Ca}\begin{matrix} O\overset{V}{N}O_2 \\ O\overset{V}{N}O_2 \end{matrix}$. Im wasserfreien Zustande ist er eine weisse Masse von scharf bitterem Geschmacke, die in Wasser so leicht löslich ist, dass sie an der Luft zerfliesst. Aus der wässerigen Lösung schiesst das Salz mit 4 Molecülen Krystallwasser in säulenförmigen Krystallen an.

Er findet sich in der Lauge, welche bei der Salpeterfabrikation (s. S. 491) gewonnen wird, und, als sogenannter Mauersalpeter, ausgewittert an feuchten Mauern von Ställen und dergleichen, ferner in Brunnenwässern. Bezüglich seiner Bildung vergl. Kalisalpeter, S. 490.

Calciumhypochlorit.

Unterchlorigsaurer Kalk. Calciumhypochlorit. $Ca(ClO)_2$ oder $\overset{II}{Ca}\begin{matrix} O\,Cl \\ O\,Cl \end{matrix}$, ist als der wirksame Bestandtheil des sogenannten Chlorkalkes oder Bleichkalkes anzusehen, wenn man denselben, wie gewöhnlich geschieht, als ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk, Chlorcalcium und Kalkhydrat betrachtet; er kommt als ein weisses, meist feuchtes und sich zusammenballendes Pulver, das einen schwachen Geruch nach unterchloriger Säure, beziehentlich Chlor besitzt, in den Handel; Wasser nimmt daraus unterchlorigsauren Kalk und Chlorcalcium auf, während Calciumhydroxyd zurückbleibt. Beim Erhitzen verwandelt sich der Chlorkalk in ein Gemenge von Chlorcalcium und chlorsaurem Kalk (siehe S. 493), und verliert dadurch seine Bleichkraft. Er wird schon von den schwächsten Säuren, selbst von Kohlensäure, zersetzt, indem sich kohlensaurer Kalk bildet und unterchlorige Säure frei wird, die sofort in Chlor und Sauerstoff zerfällt:

$$1.\quad Ca(OCl)_2 + CO_2 = CaCO_3 + 2\,Cl + O.$$

Der analoge Vorgang findet statt, wenn man verdünnte Schwefelsäure darauf einwirken lässt:

$$2.\quad Ca(OCl)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + 2\,Cl + O.$$

Wendet man aber Chlorwasserstoffsäure an, so werden 4 Atome Chlor entwickelt:

$$3.\quad Ca(OCl)_2 + 4\,HCl = CaCl_2 + 2\,H_2O + 4\,Cl.$$

Auf diesem Verhalten des unterchlorigsauren Kalkes beruhen nun seine oxydirenden Wirkungen: 1 Mol. desselben entwickelt, wie Gleichung 1. und 2. darthun, 2 Atome Chlor und 1 Atom Sauerstoff oder, nach Gleichung 3., 4 Atome Chlor. Früher (S. 111) haben wir erfahren, dass die oxydirenden Wirkungen des Chlors darauf zurückzuführen sind, dass es das Wasser zersetzt, indem sich Chlorwasserstoffsäure bildet und Sauerstoff frei wird: $H_2O + 2\,Cl = 2\,HCl + O$. Es geht somit aus unseren drei

Gleichungen hervor, dass 1 Mol. unterchlorigsauren Kalkes eine oxydirende Wirkung ausübt, welche 2 Atomen Sauerstoff äquivalent ist.

Darstellung. Der Chlorkalk wird gewöhnlich im Grossen in den Sodafabriken dargestellt, um die als Nebenproduct auftretende Salzsäure zu verwenden. Man entwickelt durch Einwirkung derselben auf Braunstein Chlor und leitet dieses auf gelöschten Kalk, der sich in gemauerten Kammern befindet; dieselben enthalten mehrere Etagen, auf deren Boden der gelöschte Kalk aufgestreut wird. Die Theorie des Processes wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

$$2\,Ca(OH)_2 + 4\,Cl = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Wir sehen aus dieser Gleichung, dass zur Erzeugung von 1 Mol. unterchlorigsauren Kalkes 4 Atome Chlor nothwendig sind; 4 Atome Chlor üben aber eine oxydirende Wirkung aus, welche gleich 2 Atomen Sauerstoff ist. Daraus ergiebt sich nun schliesslich, dass der chemische Wirkungswerth des Bleichkalkes gleich ist dem des Chlors, welches zu seiner Herstellung erforderlich ist. Dazu gesellt sich aber der Vortheil, dass der Chlorkalk ein Körper ist, der leicht und ohne Benachtheiligung der Gesundheit zu handhaben ist; man kann ihn mit vollem Rechte als transportables Chlor bezeichnen.

So einfach die Darstellung und Wirkungsweise des Chlorkalkes sich demnach erklären lässt, so muss doch bemerkt werden, dass unsere Auffassung von seiner Zusammensetzungsweise nicht von allen Chemikern getheilt wird. Es sind sehr beachtenswerthe Gründe, welche Andere (Odling, Lunge) veranlasst haben, ihn nicht als ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium, sondern als eine Art Doppelsalz oder als ein Calciumoxychlorid anzusehen, dem die rationelle Formel $Ca\begin{cases}Cl\\OCl\end{cases}$ beizulegen sei. Erstere Ansicht ist aber die mehr verbreitete und ältere. Zudem bleiben unsere Vorstellungen über die Wirkungsweise des Chlorkalkes auch bei Zugrundelegung der zweiten rationellen Formel im Wesentlichen dieselben.

Mit Säuren entwickelt der unterchlorigsaure Kalk Chlor, mit Kobalt-, Nickel- oder Kupferoxyd in wässeriger Lösung erwärmt, Sauerstoffgas. Er dient zum Bleichen von Baumwolle, Leinen, Papier und dergleichen, sowie zur Luftverbesserung in Spitälern und zur Desinfection. Zu diesem Zwecke wird er mit Essig befeuchtet, das sich entwickelnde Chlor zerstört die faulen Gerüche, Miasmen und Ansteckungsstoffe.

Calciumphosphate. Die verschiedenen Phosphorsäuren vereinigen sich in mehreren Verhältnissen mit Calcium.

Die Verbindungen der dreibasischen Phosphorsäure mit Kalk sind folgende:

1. $CaH_4(PO_4)_2$, Zweifach-saurer phosphorsaurer Kalk (Monocalciumphosphat);

2. $CaHPO_4 + 2H_2O$, Einfach-saurer phosphorsaurer Kalk (Dicalciumphosphat);

3. $Ca_3(PO_4)_2$, Neutraler phosphorsaurer Kalk (Tricalciumphosphat).

Von diesen Verbindungen verdienen die erste und die dritte eine nähere Erwähnung.

Zweifach-saurer phosphorsaurer Kalk.

Zweifach-saurer phosphorsaurer Kalk. Saures Calciumphosphat. Monocalciumphosphat: $CaH_4(PO_4)_2$, $\genfrac{}{}{0pt}{}{Ca}{H_4}O_6(\overset{v}{P}O)_2$. Er bildet krystallinische Blättchen und Schüppchen, welche in Wasser leicht löslich sind, an der Luft zerfliessen und sauren Geschmack und saure Reaction besitzen. Beim Glühen geht dieses Salz in eine glasige Masse über, indem vier Atome Wasserstoff und zwei Atome Sauerstoff als Wasser austreten und metaphosphorsaurer Kalk, $CaO_2(PO_2)_2$, entsteht.

Zweifach-saurer phosphorsaurer Kalk bildet sich, wenn neutraler phosphorsaurer Kalk in Phosphorsäure gelöst, oder durch Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt wird. Beim Abdampfen der Lösung scheidet sich dieses Salz aus. Im unreinen Zustande wird es zur Phosphorbereitung (s. S. 278) angewendet, indem es mit Kohle innig gemengt und geglüht Phosphor giebt, während neutraler phosphorsaurer Kalk im Rückstande bleibt.

Ein Gemenge von zweifach-saurem Calciumphosphat, Gyps und organischer Substanz kommt unter dem Namen aufgeschlossenes Knochenmehl oder Calciumsuperphosphat als Düngemittel in den Handel.

Neutraler phosphorsaurer Kalk.

Neutraler phosphorsaurer Kalk. Neutrales Calciumphosphat. Tricalciumphosphat: $Ca_3(PO_4)_2$, $\overset{II}{Ca_3}O_6(\overset{v}{P}O)_2$. Man kann diese Verbindung künstlich darstellen, indem man eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Chlorcalcium durch phosphorsaures Natron fällt; sie bildet dann einen durchscheinenden, gallertartigen Niederschlag, der sich beim Trocknen in ein weisses, erdiges Pulver verwandelt. Beim Glühen für sich wird dieses Salz nicht zersetzt; in reinem Wasser ist es unlöslich, dagegen löst es sich in bemerklicher Menge in kohlensäurehaltigem Wasser, sowie in Wasser, welches Chlornatrium, Ammoniumsalze oder gewisse organische Salze enthält. In Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure ist es löslich, geht aber dabei in das vorhin beschriebene Salz über.

Der neutrale phosphorsaure Kalk findet sich im Mineralreiche als Apatit; derselbe enthält ausserdem noch wechselnde Mengen von Fluor- und Chlorcalcium, $3Ca_3(PO_4)_2 + CaCl_2$ und $3Ca_3(PO_4)_2 + CaFl_2$; er krystallisirt im hexagonalen Systeme. Der in amorphem, erdigem oder mikrokrystallinischem Zustande vorkommende phosphorsaure Kalk heisst Phosphorit und Osteolith; Fundorte desselben sind Logrosan

in Estremadura, Limburg und Amberg; der von letzterem Orte stammende enthält bemerkbare Mengen von Jod. — Die durch Verbrennung der Knochen erhaltene Asche besteht zu $^4/_5$ aus Tricalciumphosphat und $^1/_5$ Calciumcarbonat. Diese Asche führt den Namen Knochenerde.

Phosphorsaurer Kalk und Pflanzenwachsthum.

Phosphorsaure Verbindungen sind zum Gedeihen und Wachsen der meisten Pflanzen nothwendig und können von diesen nur aus dem Boden aufgenommen werden. Insbesondere bedürfen unsere Getreidepflanzen, um ihre Körnerfrucht zur Entwickelung zu bringen, eine verhältnissmässig grosse Menge davon. Da nun mit jeder Ernte eine bestimmte Quantität phosphorsaurer Verbindungen dem Boden entführt wird, so ergiebt sich, dass hierfür ein Ersatz geleistet werden muss, wenn der Ackerboden nicht nach und nach an diesen wichtigen Nahrungsstoffen verarmen und so seine Fruchtbarkeit einbüssen soll. Dieser Ersatz wird am besten bewerkstelligt durch eine entsprechende Zufuhr von phosphorsaurem Kalk, sei es in Form von Knochenerde oder von Phosphorit. Gewöhnlich wendet man das lösliche saure Salz, das oben erwähnte Calciumsuperphosphat, an, welches man erhält, wenn man den dreibasischphosphorsauren Kalk mit Schwefelsäure behandelt oder, wie man sagt, aufschliesst, weil er in diesem Zustande den Pflanzenwurzeln am leichtesten zugänglich ist. Das Superphosphat wird zu diesem Zwecke fabrikmässig dargestellt.

Arsensaurer Kal

Arsensaurer Kalk kommt im Mineralreiche in zwei Formen vor:

1) als Pharmokolith mit der Zusammensetzung $2 CaHAsO_4 + 5 H_2O$;
2) als Haidingerit mit der Zusammensetzung $CaHAsO_4 + H_2O$.

Kieselsaurer Kalk.

Kieselsaurer Kalk ist ein Bestandtheil zahlreicher Mineralien und der Glassorten. Für sich bildet er den Wollastonit oder Tafelspath, CaO, SiO_2.

Borsaurer Kalk.

Borsaurer Kalk findet sich als Borocalcit, von welchem verschiedene Formen mit verschiedenem Wassergehalt vorkommen; die Zusammensetzung des von Hayes untersuchten wird durch die Formel $CaB_4O_7 + 6 H_2O$ ausgedrückt. Datolith und Botryolith enthalten neben borsaurem Kalk auch kieselsauren Kalk. Der Boronatrocalcit wurde schon S. 513 erwähnt.

B. Haloidsalze des Calciums. Die wichtigeren dieser Verbindungen sind Chlorcalcium und Fluorcalcium.

Chlorcalcium.

Chlorcalcium: $CaCl_2$. Im wasserfreien Zustande bildet es eine weisse, poröse Masse von bitterlich scharfem Geschmack, welche in der Glühhitze schmilzt und bei fortgesetztem Schmelzen an der Luft etwas Chlor verliert, so dass dann die Lösung alkalisch reagirt. Das Chlorcalcium zieht sehr rasch Feuchtigkeit an der Luft an und zerfliesst. Wegen dieser energischen wasserentziehenden Eigenschaft wird es zum Trocknen von Gasen und zum Entwässern von Flüssigkeiten (z. B. Alko-

zu entwässern. Zu ersterem Behufe füllt man Glasröhren mit Stücken von Chlorcalcium und lässt die zu trocknenden Gase durch diese streichen (s. Fig. 113). Zu letzterem Zwecke schüttelt man die zu entwässernden Flüssigkeiten so lange mit Stücken von Chlorcalcium, als diese noch feucht werden, oder man destillirt dieselben über Chlorcalcium, d. h. man destillirt sie aus Retorten oder Kolben, in welchen sich Chlorcalcium befindet.

Die Auflösung des Chlorcalciums in Wasser findet unter beträchtlicher Wärmeentwickelung statt. Dampft man die Lösung vorsichtig ab, so krystallisirt ein Salz mit sechs Molecülen Krystallwasser: $CaCl_2 + 6H_2O$, heraus. Diese Krystalle, welche dem hexagonalen Systeme angehören, lösen sich unter starker Kälteerzeugung in Wasser und geben beim Vermischen mit Schnee eine Kälte von — 48°. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser vollständig.

Chlorcalcium erhält man am einfachsten durch Auflösen von Calciumcarbonat in Salzsäure: $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$; im unreinen Zustande wird es bei der Ammoniakbereitung (S. 263) erhalten. Als Doppelsalz, mit Chlormagnesium verbunden, kommt es in den Stassfurter Steinsalzlagern als Tachyhydrit:

$$CaCl_2 + 2MgCl_2 + 12H_2O$$

vor.

Fluorcalcium.

Fluorcalcium: CaF_2. Es findet sich in der Natur sehr rein als das unter dem Namen Flussspath bekannte Mineral. Dieser bildet entweder wohlausgebildete Krystalle des regulären Systems: Würfel, Octaeder und davon abgeleitete Formen, oder derbe, dichte, körnige Massen, theils farblos, durchsichtig und von lebhaftem Glasglanze, theils undurchsichtig oder nur durchscheinend und von mannigfachen Farben. Der Flussspath leuchtet beim Erwärmen im Dunkeln, er bietet sonach ein Beispiel der Phosphorescenz dar. Gewisse Varietäten desselben, namentlich die grüne von Alston-Moor, zeigen ferner die Erscheinung der Fluorescenz, d. h. sie besitzen die Eigenschaft, Licht zu reflectiren oder durchzulassen, dessen Farbe von der des auffallenden verschieden ist. Der erwähnte grüne Flussspath sieht, in gewissen Richtungen betrachtet, blau aus. Ein bei Wölsendorf in der Oberpfalz vorkommender verbreitet beim Zerschlagen einen ozonähnlichen Geruch, über dessen Ursache die verschiedensten Ansichten laut geworden sind.

Ausser im Mineralreiche findet sich Fluorcalcium im Thierreiche als Bestandtheil der Knochen und besonders des Zahnschmelzes, auch in gewissen Mineralwässern, wie z. B. im Carlsbader, hat man geringe Mengen davon nachgewiesen.

Künstlich erhält man Fluorcalcium durch Fällung eines löslichen Calciumsalzes mit einem löslichen Fluormetall etc. Das auf diese Weise dargestellte Calciumfluorid ist ein weisses, körniges, in Wasser unlösliches Pulver, es verknistert beim Erhitzen und schmilzt erst in hohen Hitzegraden.

Fluorcalcium dient als Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Fluorverbindungen; durch Schwefelsäure wird es unter Entwickelung von Fluorwasserstoff zersetzt; hierauf beruht die Darstellung desselben (s. S. 164). Ausserdem dient es als Zuschlag oder Flussmittel, um gewisse Substanzen, namentlich bei metallurgischen Arbeiten, in Fluss zu bringen, d. h. zu schmelzen.

Verbindungen des Calciums mit Schwefel.

Calcium verbindet sich mit Schwefel in mehreren Verhältnissen. Die Bildungsweisen dieser Verbindungen sind ähnliche wie die der Schwefelverbindungen des Kaliums.

Einfach-Schwefelcalcium: CaS, erhält man durch Glühen von schwefelsaurem Kalk mit Kohle, oder durch Glühen von Kalk in Schwefelwasserstoffgas als eine gelblichweisse, erdige, unschmelzbare Masse von hepatischem Geschmack, welche in Wasser als solche nicht löslich ist, sondern sich, damit behandelt, in der Art umsetzt, dass Calciumhydrosulfid, $Ca(SH)_2$, und Calciumhydroxyd gebildet werden, von denen ersteres sich in Wasser auflöst:

Einfach-Schwefelcalcium.

$$2\,CaS + 2\,H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2.$$

Das Einfach-Schwefelcalcium leuchtet im Dunkeln, wenn es einige Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt war. Diese Beobachtung wurde schon von Markgraf 1750 bestimmt ausgesprochen; erst jetzt aber kommt unter dem Namen Balmain'sche Leuchtmasse eine solche Verbindung in den Handel, welche zum Anstriche von Thürschildern, Zifferblättern etc. benutzt wird, um dieselben bei Nacht leuchtend zu machen.

Calciumhydrosulfid, Calciumsulfhydrat, erhält man auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Kalkmilch. Die Lösung desselben besitzt die merkwürdige Eigenschaft, die Haare der Art anzugreifen, dass sie leicht von der Haut abgestrichen werden können. Diese Verbindung ist der wirksame Bestandtheil des sogenannten, S. 319 erwähnten Rhusma und wird jetzt an Stelle dieses giftigen Gemenges als Depilatorium gebraucht.

Calciumsulfhydrat.

Fünffach-Schwefelcalcium: CaS_5, wird neben unterschwefligsaurem Kalk beim Kochen von Kalkhydrat und überschüssigem Schwefel mit Wasser in Gestalt einer gelbrothen Lösung erhalten. Sie dient zur Bereitung der Schwefelmilch und des Wasserstoffpersulfids.

Fünffach-Schwefelcalcium.

Calcium und Phosphor.

Calciumphosphid: CaP. Gemengt mit pyrophosphorsaurem Kalk erhält man diese Verbindung durch Glühen von reinem kaustischem Kalk

Phosphorcalcium.

in Phosphordampf; so dargestellt, bildet sie eine rothe bis schwarze amorphe Masse, die zur Bereitung des Phosphorwasserstoffgases dient. Wird sie nämlich in Wasser geworfen, so entwickelt sich sogleich selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Dabei bildet sich zuerst flüssiger Phosphorwasserstoff:

$$CaP + 2H_2O = CaO_2H_2 + H_2P$$

und dieser zerfällt zum Theil in gasförmigen Phosphorwasserstoff, H_3P, und festen Phosphorwasserstoff:

$$5H_2P = 3H_3P + HP_2;$$

bekanntlich wird die Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases dadurch bedingt, dass ihm kleine Mengen der flüssigen Verbindung H_2P beigemischt sind (vergl. hierüber S. 297).

Darstellung. Um Phosphorcalcium darzustellen, verfährt man am besten auf folgende Weise: Man umgiebt erbsengrosse Phosphorstückchen mit einem steifen Teige von Kalkhydrat und füllt die entstandenen Kugeln in einen hessischen Schmelztiegel, den man bedeckt und durch Kohlenfeuer rasch zum Rothglühen bringt. Nach beendigtem Glühen wirft man noch einige Stückchen Phosphor in den Tiegel, deckt rasch wieder zu und lässt langsam erkalten. So dargestellt, entwickelt das Präparat mit Wasser reichlich selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und lässt sich ziemlich lange aufbewahren, ohne zu Pulver zu zerfallen.

Erkennung der Kalksalze.

Erkennung der Kalksalze. Die löslichen Kalksalze werden durch oxalsaure, kohlensaure und phosphorsaure Alkalien gefällt; durch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze wird nur in concentrirten Lösungen ein Niederschlag hervorgebracht (Unterscheidung von den Baryt- und Strontiansalzen). Die in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Kalksalze lösen sich meist in Salzsäure oder Salpetersäure; oxalsaurer Kalk ist in Essig- und Oxalsäure unlöslich. — Der Flamme des Weingeistes ertheilen die Kalksalze eine rothgelbe Färbung; ihr Flammenspectrum zeigt eine intensiv orange Linie bei α, eine intensiv grüne bei β und eine schwache indigoblaue, die jenseits der Fraunhofer'schen Linie G des Sonnenspectrums liegt (s. die Spectraltafel).

Baryum.

Symb. Ba. Atomgew. = 137. Volumgewicht nicht bestimmt. Zweiwerthig.

Eigenschaften.

Das Baryum ist noch wenig gekannt. Es wurde bisher nur in Gestalt eines metallglänzenden, gelben Pulvers oder einer dunkel angelaufenen Masse erhalten. Es oxydirt sich an der Luft rasch und zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser; mit Platin bildet es eine gelbe spröde Legirung.

Vorkommen. Findet sich als solches in der Natur nicht. Von dem Vorkommen seiner Verbindungen wird bei diesen die Rede sein.

Vorkommen.

Darstellung. Die Versuche von Berzelius und Davy ergaben ein nicht ganz befriedigendes Resultat; besseren Erfolg hatten die von Bunsen und Matthiessen ausgeführten elektrolytischen Zersetzungen von Baryumchlorid. Die Verbindungen des Baryums sind durch ein sehr bedeutendes Volumgewicht ausgezeichnet, woher auch der Name Baryum und Baryt (von βαρύς, schwer) abgeleitet ist.

Darstellung.

Verbindungen des Baryums.

Es sind zwei Oxyde des Baryums bekannt:

	Baryum		Sauerstoff
BaO = Baryumoxyd	137	:	16
BaO_2 = Baryumsuperoxyd	137	:	32

Baryumoxyd.

Syn. Baryt.

BaO.

Moleculargewicht = 153,0.

Es ist eine grauweisse, zerreibliche, erdige Masse von ätzendem Geschmack und alkalischer Reaction. In gewöhnlicher Hitze ist es unschmelzbar, sein Volumgewicht beträgt 4,5. Es verbindet sich unmittelbar mit Wasser und unter heftiger Erhitzung zu Barythydrat; in Chlorwasserstoffgas erhitzt, wird es glühend unter Bildung von Chlorbaryum.

Eigenschaften.

Das Baryumoxyd findet sich als solches in der Natur nicht; zu chemischen Zwecken wird es gewöhnlich durch Glühen des salpetersauren Baryts erhalten; zu technischen stellt man es aus dem natürlich vorkommenden kohlensauren Baryt dar. Doch sind hierbei besondere Vorschriften zu beobachten, denn die Austreibung der Kohlensäure aus Baryumcarbonat gelingt nicht so leicht wie die aus Calciumcarbonat.

Baryumhydroxyd.

Barythydrat, Aetzbaryt, kaustischer Baryt.

$\overset{II}{Ba}(OH)_2$.

Wird Baryumoxyd mit Wasser befeuchtet, so verbindet es sich damit unter sehr starker Erhitzung und zerfällt dabei zu einem weissen

Eigenschaften.

Pulver, dem Barythydrat: $BaO + H_2O = Ba(OH)_2$. Dasselbe schmilzt in gelinder Glühhitze und zieht aus der Luft Kohlensäure an, wodurch sich kohlensaurer Baryt bildet. Nach den Angaben der Lehrbücher soll das Barythydrat selbst in der heftigsten Glühhitze sein Wasser nicht verlieren; nach den Beobachtungen von Boussingault und neuerdings denen von Brügelmann ist dies jedoch keineswegs der Fall; letzterer erklärt ausdrücklich, dass es bei genügend hoher Temperatur sogar leichter ausgetrieben wird, als die Kohlensäure aus dem Baryumcarbonat, dessen vollständige Zersetzung nicht gelang. In kochendem Wasser ist das Baryumhydroxyd leicht löslich; beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung scheidet sich krystallisirter Aetzbaryt in Blättern oder grossen prismatischen Krystallen ab von der Zusammensetzung: $Ba(OH)_2 + 10 H_2O$. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser.

Barytwasser.

Die Auflösung des Baryumhydroxyds in Wasser führt den Namen Barytwasser. Dieses reagirt und schmeckt alkalisch und überzieht sich gleich dem Kalkwasser an der Luft mit einem Häutchen von kohlensaurem Baryt; nach und nach schwerer werdend sinkt es zu Boden und wird durch ein neues Häutchen ersetzt. Dieser Vorgang dauert so lange fort, bis sämmtlicher Aetzbaryt als kohlensaurer Baryt ausgefällt ist.

Darstellung.

Die Darstellung des reinen Barythydrats durch Befeuchten des Baryumoxyds mit Wasser hat mehr theoretische Bedeutung. Gewöhnlich erhält man es, indem man den schwefelsauren Baryt mittelst Kohle zu Schwefelbaryum in der Glühhitze reducirt:

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO.$$

Die geglühte Masse wird mit Wasser ausgezogen und die erhaltene Lösung mit Kupferoxyd oder Kupferhammerschlag gekocht. Dadurch bildet sich unlösliches Schwefelkupfer, welches sich absetzt und Barythydrat, das beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung in Krystallen sich ausscheidet: $BaS + CuO + H_2O = Ba(OH)_2 + CuS$. Um Barythydrat im Grossen zu technischen Zwecken herzustellen, sind verschiedene andere Methoden vorgeschlagen worden. Bei diesen Darstellungsweisen geht man entweder gleichfalls von dem natürlich vorkommenden schwefelsauren oder dem kohlensauren Baryt aus.

Anwendung.

Das Barythydrat dient als Ausfällungsmittel in der analytischen Chemie. Technisch ist es dadurch wichtig geworden, weil es mit Rohrzucker eine unlösliche Verbindung bildet; auf diese Eigenschaft gründet sich ein Verfahren, den Rohrzucker von den übrigen Stoffen des Zuckerrübensaftes zu trennen. Der Zuckerbaryt wird in Wasser suspendirt und durch eingeleitete Kohlensäure zersetzt; dadurch bildet sich unlöslicher kohlensaurer Baryt, während Zucker in Lösung geht.

Baryumsuperoxyd.

BaO_2.

Moleculargewicht = 169.

Es ist eine graue, erdige Masse, welche mit Wasser ein Hydrat $BaO_2 + 6H_2O$ bildet. Beim Erhitzen verliert es die Hälfte seines Sauerstoffs und verwandelt sich in Baryumoxyd. Dasselbe erfolgt beim Kochen mit Wasser, nur bildet sich dann Barythydrat. Mit verdünnten Säuren liefert es die entsprechenden Baryumsalze und Wasserstoffhyperoxyd (s. S. 101). Mit Schwefelsäure in der Kälte behandelt, entwickelt es Ozon.

Eigenschaften.

Man erhält Baryumperoxyd, indem man über erhitztes Baryumoxyd kohlensäurefreie atmosphärische Luft leitet. Da bei stärkerer Erhitzung der aufgenommene Sauerstoff wiederum abgegeben wird, so hat man darauf eine Methode gegründet, um Sauerstoff im Grossen herzustellen; dieselbe leidet jedoch an dem Uebelstande, dass das Baryumoxyd nach und nach seine Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff verliert (s. S. 36).

Darstellung.

Baryum- oder Barytsalze.

A. Sauerstoffsalze; die wichtigeren sind folgende:

Kohlensaurer Baryt. Baryumcarbonat: $BaCO_3$, $\overset{II}{Ba}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\overset{IV}{C}O$. Der kohlensaure Baryt findet sich in der Natur als Witherit, der, isomorph mit dem Aragonit, im rhombischen Systeme krystallisirt. Er ist jenes Mineral, aus welchem am leichtesten andere Barytsalze dargestellt werden können; doch gehört er vorwiegend England an. Künstlich kann er dargestellt werden durch Fällung eines löslichen Barytsalzes mit kohlensaurem Natron; er bildet dann ein weisses, amorphes, erdiges, geschmack- und geruchloses Pulver. Beim heftigen Glühen verliert er Kohlensäure; in reinem Wasser löst er sich nicht, wohl aber in kohlensäurehaltigem als saurer kohlensaurer Baryt. Er ist giftig und wird häufig als Rattengift gebraucht.

Eigenschaften und Vorkommen.

Schwefelsaurer Baryt. Baryumsulfat: $BaSO_4$, $\overset{II}{Ba}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\overset{VI}{S}O_2$. Er findet sich im Mineralreiche krystallisirt als Schwerspath in gewöhnlich sehr grossen, wohlausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems. Seine Fundorte sind hauptsächlich in Deutschland. Er kann gleichfalls als Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Barytsalze dienen; doch ist dieselbe, wie wir bereits gesehen haben, eine umständ-

Vorkommen und Eigenschaften.

lichere. Künstlich wird er durch Fällung eines löslichen Baryumsalzes mit Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salze erhalten; er bildet so ein weisses, erdiges, sehr schweres, geschmack- und geruchloses Pulver, welches beinahe vollkommen unlöslich in Wasser und in Säuren ist. Wegen dieser Unlöslichkeit werden auch die kleinsten Mengen von Schwefelsäure und ihren Salzen in einer Flüssigkeit durch lösliche Barytsalze angezeigt, indem sich sofort schwefelsaurer Baryt bildet und als Niederschlag abscheidet. Man benutzt daher lösliche Baryumsalze in der analytischen Chemie zur Entdeckung der Schwefelsäure und ihrer Salze und umgekehrt diese zur Entdeckung jener.

Durch Glühen mit Kohle wird der schwefelsaure Baryt zu Schwefelbaryum reducirt. Man verfährt gewöhnlich so, dass man dem gemahlenen Schwerspath etwas Mehl und gepulverte Kohle zufügt, das Gemenge mit Wasser zu einem steifen Teige anmacht, aus welchem man Kugeln oder kleine Brode formt. Diese lässt man trocknen und glüht sie hierauf unmittelbar in einem starken Kohlenfeuer. Durch Glühen mit kohlensauren Alkalien geht der schwefelsaure Baryt in kohlensauren über:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + BaCO_3;$$

weniger vollständig erfolgt diese Umsetzung durch Kochen mit den Lösungen kohlensaurer Alkalien.

Verwendung.

Durch Fällung erzeugter schwefelsaurer Baryt wird gegenwärtig in grosser Menge als weisse Farbe unter dem Namen Permanentweiss oder „Blanc fixe", häufig in Teigform (en pâte) in den Handel gebracht und in der Papier- und Cartonfabrikation u. a. m. verwendet. Es ist eine vorzügliche weisse Wasser- und Leimfarbe von grösster Haltbarkeit; als Oelfarbe eignet sie sich weniger, da sie nicht gut deckt.

Darstellung und Eigenschaften.

Salpetersaurer Baryt. Baryumnitrat: $Ba(NO_3)_2$, $\overset{II}{Ba}\begin{matrix} ONO_2 \\ ONO_2 \end{matrix}$.

Man erhält dieses Salz durch Lösung von Baryumcarbonat in Salpetersäure oder durch Zersetzung des Schwefelbaryums mit Salpetersäure:

$$BaCO_3 + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$
$$BaS + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + H_2S.$$

Es krystallisirt wasserfrei in weissen, glänzenden, octaëdrischen Krystallen. In Wasser leicht löslich, ist es in Säure und säurehaltigem Wasser viel weniger löslich, in Salpetersäure beinahe ganz unlöslich. Aus der wässerigen Lösung wird es daher durch Zusatz von Salpetersäure als krystallinisches Pulver gefällt. Wie es sich in der Hitze verhält, geht aus der Darstellung des Baryumoxyds (s. S. 553) hervor.

Der salpetersaure Baryt ist sehr giftig. Er findet in der analytischen Chemie und in der Feuerwerkerei zur Erzeugung von Grünfeuern Verwendung. Ein Recept zu einem solchen Grünfeuer ist: Salpetersaurer Baryt 56, Schwefelblumen 11, chlorsaures Kali 4, Kohlenpulver

3 Gewthle. Jede Substanz wird für sich gut getrocknet und fein gepulvert; hierauf werden sie auf einem Bogen Papier mit den Händen oder mittelst einer Federfahne gut gemischt. Stossen und Reiben des Gemenges muss durchaus vermieden werden.

B. Haloidsalze des Baryums. Das wichtigste von diesen ist:

Chlorbaryum. Eigenschaften.

Chlorbaryum: $BaCl_2$. In wasserfreiem Zustande, wie man diese Verbindung durch Glühen von Baryumoxyd im Chlorgase oder auch im Chlorwasserstoffgase, oder endlich durch Erhitzen von wasserhaltigem Chlorbaryum erhält, stellt sie eine weisse, in starker Rothglühhitze schmelzende, in Wasser lösliche Masse dar. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt beim Abdampfen wasserhaltiges Chlorbaryum: $BaCl_2 + 2H_2O$, in wasserhellen luftbeständigen rhombischen Tafeln. In verdünnter Salzsäure ist es weniger löslich und in concentrirter fast unlöslich; ebenso verhält es sich gegen Salpetersäure. Seine Lösung in Wasser besitzt einen bitterscharfen, ekel- und brechenerregenden Geschmack und wirkt gleichfalls sehr giftig.

Darstellung.

Das krystallisirte Chlorbaryum erhält man durch Auflösen von kohlensaurem Baryt oder Schwefelbaryum in Salzsäure:

$$BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O + CO_2$$

$$BaS + 2HCl = BaCl_2 + H_2S.$$

Die filtrirten Lösungen werden abgedampft und zur Krystallisation gebracht.

Verwendung.

Es wird in der analytischen Chemie und in der Technik zur Herstellung des Permanentweisses gebraucht.

Kieselfluorbaryum.

Kieselfluorbaryum: $BaFl_2, SiFl_4$. Es ist ein krystallinisches Pulver, welches sehr wenig löslich ist und beim Glühen in Fluorkieselgas und Fluorbaryum zerfällt. Es entsteht beim Vermischen eines gelösten Baryumsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Da gelöste Kalk- und Strontiansalze durch Kieselfluorwasserstoffsäure nicht gefällt werden, so kann das Verhalten dieser Säure zu den Barytsalzen benutzt werden, um diese von Kalk- oder Strontiansalzen zu trennen oder zu unterscheiden.

Verbindungen des Baryums mit Schwefel.

Schwefelbaryum: BaS. Die Darstellung desselben wurde bereits erwähnt. Es bildet einen der Ausgangspunkte für die Darstellung des Barythydrats, des salpetersauren Baryts und des Chlorbaryums. Es ist eine grauweisse, krystallinische, körnige Masse, die mit Wasser in Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfid: $Ba(SH)_2$, zerfällt:

$$2BaS + 2H_2O = Ba\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + Ba\begin{cases}SH\\SH\end{cases}.$$

Die Polysulfurete des Baryums, d. h. die höheren Schwefelungsstufen, erhält man durch Kochen von Schwefel mit Einfach-Schwefelbaryum.

Erkennung der Kalksalze.

Erkennung der Barytsalze; in den löslichen bringt Schwefelsäure augenblicklich einen starken, rasch zu Boden sinkenden Niederschlag hervor; Kieselfluorwasserstoffsäure bewirkt gleichfalls einen Niederschlag; doch entsteht derselbe in verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit. Ferner werden die Barytsalze durch Gypslösung gefällt. Chlorbaryum und salpetersaurer Baryt ertheilen der Weingeistflamme eine gelbgrüne Färbung. Ihr Flammenspectrum ist sehr zusammengesetzt; charakteristisch sind eine orange ε und mehrere grüne Linien, von denen namentlich die Linien α und β in der Nähe der Fraunhofer'schen Linie E besonders intensiv sind. Vergl. die Spectraltafel.

Strontium.

Symb. Sr. Atomgewicht = 87,5. Volumgew. 2,5. Zweiwerthig.

Eigenschaften.

Das Strontium ist ein schön goldgelbes Metall von vollkommenem Metallglanze, härter wie Blei, ductil, von hackig-körnigem Bruche. In der Rothglühhitze schmilzt, an der Luft erhitzt entzündet es sich, wobei es anfänglich kupferroth wird, und verbrennt mit glänzendem Lichte zu Strontiumoxyd. Im Chlor-, Jod-, Brom- und Schwefeldampf verbrennt es gleichfalls. An trockener Luft hält es sich lange unverändert, das Wasser aber zersetzt es schon bei gewöhnlicher Temperatur unter stürmischer Wasserstoffgasentwickelung. In verdünnten Säuren oxydirt es sich, von rauchender Salpetersäure aber wird es beinahe nicht angegriffen.

Darstellung.

Es wird durch elektrolytische Zerlegung des Chlorstrontiums dargestellt.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Strontiummetall in reinem Zustande wurde gleichfalls erst von Bunsen und Matthiessen 1855 dargestellt; die Eigenschaften desselben konnten daher erst durch diese beiden Chemiker festgestellt werden. Die Bemühungen von H. Davy 1807 wurden auch beim Strontium nicht von einem vollständigen Erfolge gekrönt. — Das Oxyd des Strontiums wurde 1793 von Klaproth und Hope als ein eigenthümliches Oxyd erkannt. Der Name rührt von dem schottischen Dorfe Strontian her, in dessen Nähe zuerst die kohlensaure Verbindung dieses Metalles gefunden wurde.

Verbindungen des Strontiums.

Die Verbindungen des Strontiums zeigen die grösste Aehnlichkeit in Bezug auf Zusammensetzung und Eigenschaften mit denen des Baryums.

Strontiumoxyd.

Strontiumoxyd: SrO, gewöhnlich Strontian geheissen, besitzt beinahe dieselben Eigenschaften und wird auf gleiche Weise dargestellt,

ie das Baryumoxyd. Es findet sich **als solches** ebenso wenig wie ıs Baryumoxyd in der Natur, wohl aber in Verbindung mit Schwefel- ıure und Kohlensäure.

Strontium-superoxyd.

Strontiumsuperoxyd: SrO_2, verhält sich ebenfalls vollkommen ıalog dem Baryumsuperoxyd.

Strontium- oder Strontiansalze.

Kohlensaurer Strontian.

Kohlensaurer Strontian, Strontiumcarbonat: $SrCO_3$, $\overset{II}{Sr}{}^{O}_{O}\overset{IV}{C}O$. t ein Mineral, welches, isomorph mit dem Aragonit und Witherit, in ıraden rhombischen Säulen oder krystallinischen Massen von strahliger ıxtur vorkommt und **Strontianit** genannt wird. Er wurde zuerst ıi Strontian in der schottischen Grafschaft Argyleshire aufgefunden. Säuren löst er sich leicht und mit Brausen auf.

Schwefelsaurer Strontian.

Schwefelsaurer Strontian, Strontiumsulfat: $SrSO_4$, $\overset{II}{Sr}{}^{O}_{O}\overset{VI}{S}O_2$. : bildet das unter dem Namen **Cölestin** bekannte Mineral; es ist ımorph mit dem **Schwerspath** und kommt in besonders schönen ombischen Säulen in Sicilien, häufig als Begleiter von gediegenem hwefel, vor. Künstlich dargestellt ist es ein weisses, dem schwefel- uren Baryt sehr ähnliches Pulver, welches gleichfalls durch seine hwerlöslichkeit ausgezeichnet ist. Doch löst Wasser etwas mehr hwefelsauren Strontian auf.

Salpetersaurer Strontian.

Salpetersaurer Strontian, Strontiumnitrat: $Sr(NO_3)_2$, $\overset{II}{Sr}{}^{O\overset{V}{N}O_2}_{O\overset{V}{N}O_2}$. bildet grosse, farblose, durchsichtige, in Wasser leicht lösliche Octa- er; bei niederer Temperatur aus Auflösungen sich ausscheidend, kry- ıllisirt er in monoklinen Krystallen mit 4 Mol. Krystallwasser. Durch ısatz von Salpetersäure wird er aus seiner wässerigen Lösung gefällt.

Der salpetersaure Strontian findet in der Feuerwerkerei zur Er- ugung von Rothfeuern Verwendung. Ein hierzu geeignetes Gemenge steht aus: 56 Thln. Strontiannitrat, 24 Thln. Schwefelblumen und Thln. Kaliumchlorat. Bezüglich Vorbereitung und Mengung der nannten Substanzen sind die S. 557 oben erwähnten Maassregeln zu achten.

Chlorstrontium: $\overset{II}{Sr}Cl_2$. Das wasserfreie ist dem wasserfreien ılorbaryum ähnlich. Das krystallisirte bildet sehr leicht lösliche, an r Luft zerfliessliche Prismen; es enthält 6 Mol. Krystallwasser und ist t dem krystallisirten Chlorcalcium isomorph. Es dient zur elektro- ıischen Darstellung des Strontiums.

Erkennung der Strontiansalze.

Erkennung der Strontiansalze. Ihr allgemeiner Charakter mmt mit dem der Barytsalze überein. Wie diese werden sie aus ihren

Auflösungen durch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze gefällt. Doch ist schwefelsaures Strontium wenigstens etwas in Wasser löslich, weshalb Gypswasser in den Strontianlösungen erst nach einiger Zeit, in Barytlösungen aber sofort einen Niederschlag hervorbringt. Durch Kieselfluorwasserstoffsäure sowie durch dichromsaures Kali werden aber nur die Barytsalze, nicht aber die Strontiansalze gefällt. Der Flamme des Weingeistes und der Gasflamme ertheilen die Strontiansalze eine schön purpurrothe Färbung. Das Flammenspectrum enthält mehrere charakteristische Linien, namentlich eine orangerothe α bei 46 der Scala, mehrere rothe, von welchen eine γ mit der Fraunhofer'schen C des Sonnenspectrums zusammenfällt und eine blaue δ (vergl. die Spectraltafel).

Glas.

Bevor wir die Metalle der alkalischen Erden verlassen, ist es am Platze, das Wesentliche über die Natur und Zusammensetzung des Glases mitzutheilen. Das Glas ist ein amorphes, durch Schmelzen erzeugtes Gemenge zweier oder auch mehrerer kieselsaurer Verbindungen oder Silicate. Die allgemeinen Eigenschaften der verschiedenen Glassorten sind bekannt. Das reine Glas ist farblos, vollkommen durchsichtig, fest und spröde, erweicht erst bei Rothgluth und lässt sich in diesem Zustande durch Blasen, Ziehen, Drehen etc. leicht in beliebige Formen bringen; bei noch höherer Temperatur schmilzt es zu einer dicklichen Flüssigkeit und kann dann gegossen werden. In chemischer Hinsicht zeichnet es sich durch eine grosse Widerstandsfähigkeit aus: es wird durch Säuren und die meisten anderen Flüssigkeiten nicht oder doch nur wenig angegriffen. Alle diese Eigenschaften bedingen den hohen Werth des Glases in dem Leben der Culturvölker: es ist so unentbehrlich in dem gewöhnlichen Haushalte wie in der Technik, in der Physik und in der Chemie.

Bezüglich seiner Zusammensetzung können vier Hauptsorten von Glas unterschieden werden: 1) das Natronkalkglas, 2) das Kalikalkglas, 3) das Kalibleioxydglas und 4) das Thonerdekalkglas.

Natronkalkglas.

1. Das Natronkalkglas ist die am häufigsten zur Verwendung kommende und den meisten Zwecken dienende Glassorte. Aus ihm werden alle Sorten Tafelglas (Fensterglas, Spiegelglas) und alle dem gewöhnlichen Gebrauche unterliegenden Hohlgläser verfertigt. Auf dem Bruche geht seine Farbe ins Grünliche; es ist leichter schmelzbar als das Kalikalkglas, aber schwerer als das Kalibleiglas; sein specifisches Gewicht ist 2,4 bis 2,6. Bekannte Sorten desselben sind: das deutsche und französische Natronkalkglas und das englische oder Crownglas.

Kalikalkglas.

2. Das Kalikalkglas oder böhmische Glas zeichnet sich durch vollkommene Farblosigkeit, grosse Strengflüssigkeit und chemische Wider-

standsfähigkeit aus. Wegen dieser Eigenschaften findet es besonders zur Herstellung chemischer Geräthschaften, welche hohen Hitzegraden ausgesetzt werden, Verwendung.

Kalibleiglas.

3. Das Kalibleioxydglas oder Krystallglas besitzt ein hohes specifisches Gewicht (3,1 bis 3,4), grosses Lichtbrechungsvermögen, schönen Klang und ist leicht schmelzbar; durch chemische Reagentien wird es leicht angegriffen. Wegen seines Verhaltens zum Lichte wird es hauptsächlich zu optischen Zwecken und zu Luxusgegenständen verarbeitet. Die bekanntesten Unterarten desselben sind: a) das Flintglas; es ist besonders reich an Bleioxyd und dient zur Herstellung von optischen Linsen; b) der Strass; er liefert das Material zur Herstellung künstlicher Edelsteine, welche, nach Art der Imitation, durch Zusatz gewisser anderer Metalloxyde ihre charakteristische Färbung erhalten.

Thonerdekalkglas.

4. Das Thonerdekalkglas oder Bouteillenglas ist die geringstwerthige Glassorte; sie enthält ausser den genannten Basen mitunter beträchtliche Mengen von Eisenoxyd- und oxydul, während der Kalk zum Theil durch Magnesia ersetzt ist.

Die Materialien zur Herstellung des Glases bilden den Glassatz, und dieser richtet sich in Bezug auf Mischungsverhältniss und Beschaffenheit selbstverständlich nach der Natur der herzustellenden Glassorte. Allen Glassätzen gemein ist die Kieselsäure; dieselbe wird in Form von Quarzsand, auch gewöhnlichem Sand, selten Bergkrystall, zugesetzt; häufig ersetzen gewisse Silicate, wie Feldspath, zum Theil die Kieselsäure. Der Kalk wird als kohlensaurer Kalk beigefügt; bei sehr reinen Glassorten wählt man Marmor oder Kalkspath, bei weniger reinen genügt Kreide oder gewöhnlicher Kalkstein. Kali findet in Form von Pottasche, Natron in Gestalt von Soda oder Glaubersalz Verwendung. Das Bleioxyd wird entweder als solches (Bleiglätte), in der Regel aber als Mennige zugesetzt.

Alle diese Materialien werden möglichst zerkleinert und dann scharf getrocknet; vor dem Verschmelzen erhalten sie noch einen Zusatz von Bruchglas. Das Verschmelzen geschieht in besonderen, von bestem, feuerfestem Thon gefertigten Glashäfen, die in eigens construirten Oefen, den Glasöfen, erhitzt werden. Das Chemische des Schmelzprocesses besteht darin, dass die Kohlensäure der Basen ausgetrieben und die der Beschaffenheit des Glassatzes entsprechenden Doppelsilicate gebildet werden. Hat man das Natron in Form von Glaubersalz zugesetzt, so muss dem Glassatze so viel Kohle beigefügt werden, dass die Schwefelsäure des Glaubersalzes zu schwefliger Säure reducirt wird; diese wird dann leicht durch die Kieselsäure ausgetrieben.

Entfärbungsmittel

Will man ganz farblose Gläser erzielen, so müssen dem Glassatze noch gewisse andere Stoffe, welche man als Entfärbungsmittel bezeichnet, beigegeben werden. Die Beigabe erfolgt in der Regel erst, nachdem die Glasmasse geschmolzen ist. Die Stoffe sind: arsenige Säure, Salpeter, Mennige und Braunstein. Die vier genannten

Verbindungen sind, wie wir wissen, reich an Sauerstoff und geneigt, diesen an oxydable Körper abzugeben; sie wirken also oxydirend und auf diese Eigenschaft ist ihr Entfärbungsvermögen zurückzuführen. Bei der überaus grossen Verbreitung des Eisens ist es nämlich ganz unmöglich, vollkommen eisenfreie Materialien zum Glassatze anzuwenden. Nun ertheilt Eisenoxydul dem Glase schon in geringer Menge die bekannte bouteillengrüne Färbung, Eisenoxyd aber bewirkt selbst in grösserer Menge eine gelbe Farbe, die wenig hervortritt. Durch Zusatz der Entfärbungsmittel bezweckt man also die Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd. Bezüglich des Entfärbungsvermögens des Braunsteins ist meist noch ein anderer Umstand maassgebend, der aber physikalischer Art ist. Das Mangansuperoxyd wird durch Sauerstoffabgabe in Manganoxydul übergeführt und dieses erzeugt ein violettes, amethystfarbiges Glas, welches mit dem Grün des Eisenoxydulglases sich zu farblosem Weiss ergänzt. Die Wirkung des Braunsteins erklären wir somit vermittelst der Theorie der complementären Farben.

Sprödigkeit des Glases.

Das Glas ist spröde und zerspringt deshalb, wenn es ungleichmässig erwärmt wird, sehr leicht. Letztere Eigenschaft kann man zum grössten Theile beseitigen, wenn man das bearbeitete Glas recht langsam abkühlen lässt. Zu diesem Zwecke bringt man die erblasenen Glasgegenstände in einen Ofen (Kühlofen), der bis nahe zu der Temperatur erhitzt worden ist, bei welcher das Glas erweicht: in und mit diesem Kühlofen lässt man die Glasgegenstände erkalten. Warum rasch erkaltetes Glas so spröde ist, lässt sich leicht einsehen, wenn man seine physikalische Natur in das Auge fasst. Das Glas ist ein sehr schlechter Wärmeleiter; seine Erstarrung schreitet von aussen nach innen fort. Erstarren nun die äusseren Schichten so rasch, während die inneren noch ganz weich sind, so können diese beim Abkühlen sich nicht so zusammenziehen, als es ihnen eigenthümlich ist, oder, ihre kleinsten Theilchen können sich nicht so anordnen, als es dem Gesetz ihrer Zusammenziehung entspricht, denn daran werden sie durch die feste, äussere Wandung gehindert; sie gerathen somit in eine unnatürliche Spannung und diese ist die Ursache der Sprödigkeit. Man sieht ein, dass die letztere um so grösser sein muss, je dicker die Masse des Glases ist und je rascher die Erkaltung erfolgte. Dies ist auch thatsächlich der Fall, wie besonders auffällig die bekannten Glasthränen und die sogenannten Bologneser Fläschchen lehren. Erstere erhält man, wenn man geschmolzenes Glas aus einiger Höhe in kaltes Wasser tropfen lässt. Diese Glasthränen halten an ihrem dicken Ende ziemlich starke Hammerschläge aus, ohne zu zerspringen. Bricht man aber die dünne Spitze derselben ab, so zerfallen sie explosionsartig ihrer ganzen Masse nach zu Staub. Werden die Bologneser Fläschchen, deren dicke Wände rasch an der Luft abgekühlt worden sind, aber so, dass die innere Wand rascher erkaltete, als die äussere, durch ein kleines Kieselsteinchen, welches man in ihren Bauch hineinfallen lässt, nur oberflächlich geritzt, so zerfallen sie ebenfalls in

eine Unzahl von Stücken. Man kann sich vorstellen, dass die kleinsten Theilchen durch die rasche Erstarrung der Oberfläche gleichsam in ihrer Bewegung aufgehalten worden sind und dass sie diese nunmehr fortsetzen, wenn an einem Punkte die Ursache des Hindernisses, die feste Wand, weggenommen wird.

Hartglas.

Das sogenannte Hartglas von de la Bastie, auf welches man anfänglich grosse Hoffnungen gesetzt hatte, theilt in mancher Hinsicht die Eigenschaften der Glasthränen; es verträgt Stoss und Druck, selbst Temperaturwechsel sehr gut; es zerspringt aber sehr leicht, wenn es geritzt wird, wobei seine Splitter mit ziemlicher Gewalt umhergeschleudert werden; mitunter ist es vorgekommen, dass daraus gefertigte Gegenstände nach Jahre langem Gebrauch plötzlich und scheinbar ohne äussere Veranlassung zersprangen. Es wird erhalten, wenn man das noch rothglühende Glas in ein auf ungefähr 300° erhitztes Bad von Oel oder Paraffin bringt und es darin langsam erkalten lässt.

Das Glas ist, wie bereits bemerkt, ein amorpher Körper. Unter gewissen Umständen kann es eine krystallinische Beschaffenheit annehmen; dann verliert es aber seine Durchsichtigkeit und wird weiss und porcellanartig. In diesem Zustande heisst es Reaumur'sches Porcellan und die Umwandlung bezeichnet der Techniker als Entglasen. Dasselbe erfolgt, wenn man das Glas einer längeren Erweichung unterwirft oder wenn man es, mit schlechten Wärmeleitern wie Asche und Sand umgeben, längere Zeit erhitzt und dann sehr langsam erkalten lässt. Manche Gläser, namentlich solche, deren Kieselsäuregehalt eine gewisse Grenze überschreitet, entglasen sehr leicht.

Das bekannte Milchglas, welches zu Lampenschirmen Verwendung findet, wird erhalten, indem man dem geschmolzenen Glase Knochenerde zusetzt. Email ist ein leichtflüssiges, bleihaltiges Glas, dessen Undurchsichtigkeit durch einen Zusatz von Zinnoxyd bewerkstelligt worden ist.

Durch Zusatz von anderen Metalloxyden können dem Glase beliebige und mannigfaltige Färbungen in den verschiedenartigsten Abstufungen ertheilt werden. Rothe Gläser erzeugt man durch Kupferoxydul, Goldpurpur und Eisenoxyd, blaue durch Kobaltoxyd, violette und amethystfarbene durch Braunstein, grasgrüne durch Chromoxyd und Eisenoxydul, gelbe durch antimonsaures Kali, gelbgrüne durch Uranoxyd u. s. w. Durch geeignete Mischung werden die verschiedenen Abstufungen erhalten.

III. Metalle der Magnesiumgruppe.

Magnesium, Mg. Beryllium, Be. Zink, Zn. Cadmium. Zweiwerthig.

Die Metalle dieser Gruppe zerfallen in zwei Unterabtheilungen, von denen die eine Magnesium und Beryllium, die andere Zink und Cadmium in sich begreift. Die beiden ersten haben niedrige Atom- und Volumgewichte, während die beiden anderen mit ziemlich hohen Volum- und Atomgewichten früher zu den sogenannten Schwermetallen gezählt wurden. Alle vier Metalle stimmen aber in dem Verhalten ihrer Verbindungen sehr nahe überein. Sie zersetzen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, ihre Hydroxyde sind in Wasser unlöslich, ihre Carbonate und Chlorverbindungen leicht zersetzbar, ihre Sulfate leicht löslich (die Sulfate der Erdalkalimetalle sind schwer oder unlöslich) und von gleicher Krystallform (isomorph). Ihre Salze endlich bilden mit anderen Salzen analog zusammengesetzte Doppelsalze. Die Sulfide des Magnesiums und Berylliums sind löslich, jene des Zinks und Cadmiums unlöslich. Die Oxyde von Magnesium und Beryllium werden durch Kohle nicht reducirt, wohl aber jene des Zinks und Cadmiums.

Magnesium.

Symb. Mg. Atomgewicht = 24. Volumgew. 1,743. Zweiwerthig.

Eigenschaften.

Das Magnesium ist ein silberweisses, ductiles und hämmerbares Metall von ausgezeichnetem Metallglanze. Es schmilzt bei einer dem Schmelzpunkte des Zinns nahe kommenden Temperatur und lässt sich in sehr hohen Hitzegraden, ähnlich dem Zink, destilliren. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit ausserordentlicher Lichtentwickelung zu Magnesiumoxyd. Ein Magnesiumdraht oder -band, in den Saum der Flamme der Bunsen'schen Gaslampe gehalten, brennt mit einer Flamme, die so leuchtend ist, dass sie vom Auge nicht ertragen werden kann. Es ist der Magnesiumdampf, welcher die Flamme erzeugt, während das durch die Verbrennung erzeugte Magnesiumoxyd zur Weissgluth gebracht wird und die Leuchtkraft bedingt (s. S. 391). Ein brennender Magnesiumdraht von 0,297 mm Durchmesser giebt so viel Licht aus, wie 74 Stearinkerzen, von denen fünf aufs Pfund gehen. Das Magnesiumlicht ist reich an chemisch wirkenden Strahlen und wird hierin von dem Sonnenlichte etwa nur um das Fünffache übertroffen; es wird deshalb angewendet, um vom Tageslicht abgeschlossene Oertlichkeiten, das Innere der Pyramiden, die Katakomben Roms, Bergwerke etc.,

photographisch aufzunehmen. Man bedient sich hierzu einer besonderen Lampe, in welcher durch einen Mechanismus das Magnesiumband in dem Maasse herausgeschoben wird, als es verbrennt.

Mit Chlor vereinigt sich das Magnesium gleichfalls unter Feuererscheinung. An trockener Luft verändert es sich kaum und ist überhaupt weniger oxydabel als die vorhergehenden Metalle; Wasser zersetzt es erst bei + 30°, aber nicht sehr energisch, erst bei + 100° geht die Wasserstoffentwickelung lebhaft von statten. Auf Chlorwasserstoffsäure geworfen, entzündet es sich, indem es sich unter Wasserstoffentwickelung in Chlormagnesium verwandelt. Von verdünnten Säuren wird es oxydirt und aufgelöst.

Vorkommen. Das Magnesiummetall kommt als solches in der Natur nicht vor. Die wichtigsten seiner natürlich vorkommenden Verbindungen werden unten Erwähnung finden.

Vorkommen.

Darstellung. Man erhält das Magnesium durch Zersetzung von Chlormagnesium durch Kalium und Natrium; besser und in grösserer Menge aber nach folgendem Verfahren: ein Gemenge von sechs Theilen Chlormagnesium, einem Theil geschmolzenem Chlornatrium-Chlorkalium und einem Theil gepulvertem Flussspath mischt man mit einem Theil Natrium in Stücken, trägt das Gemenge in einen glühenden irdenen Tiegel ein, erhitzt zuletzt stärker und rührt die Masse um. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel und wäscht das zusammengeschmolzene reducirte Magnesium mit Wasser oder verdünnter Salmiaklösung rasch ab. Endlich gewinnt man es durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlormagnesium nach einer von Bunsen angegebenen Methode.

Darstellung.

Geschichtliches. Davy stellte die ersten Versuche zur Isolirung des Magnesiums an; rein wurde es aber erst von Liebig und Bussy erhalten. Bunsen ermittelte die Bedingungen seiner Reindarstellung auf elektrolytischem Wege (1852).

Geschichtliches.

Verbindungen des Magnesiums.

Man kennt bisher nur eine Verbindung des Magnesiums mit Sauerstoff, das Magnesiumoxyd.

Magnesiumoxyd.

Syn. Magnesia. Bittererde.

MgO.

Moleculargewicht = 40.

Es stellt ein sehr feines, weisses, voluminöses Pulver von 3,65 Volumgewicht dar, welches geschmack- und geruchlos und beinahe unlöslich in Wasser (ein Theil Magnesia braucht 50000 Thle. Wasser zur Auf-

Eigenschaften.

lösung) ist und erst in den höchsten Hitzegraden schmilzt. Auf feuchtes, geröthetes Lackmuspapier gelegt, reagirt es schwach alkalisch. Aus der Luft zieht es Kohlensäure an, indem es sich damit zu kohlensaurer Magnesia verbindet.

Ganz rein findet sich das Magnesiumoxyd in der Natur nicht; mit etwas Eisenoxydul bildet es das in Octaëdern krystallisirende und unter dem Namen Periklas bekannte Mineral.

Darstellung.

Die *Magnesia usta* der Pharmakopöen ist durch Glühen von kohlensaurer Magnesia erhaltenes, gewöhnlich nicht ganz reines Magnesiumoxyd.

In der Heilkunde findet sie wegen ihres bedeutenden Absorptionsvermögens für Kohlensäure Anwendung; mit arseniger Säure bildet sie eine unlösliche Verbindung und dient deshalb als Gegengift gegen dieselbe. Wegen ihrer mild alkalischen Beschaffenheit ist sie wohl auch das beste Gegenmittel bei Vergiftungen mit mineralischen Säuren.

Magnesiahydrat.

Magnesiumhydroxyd, Magnesiahydrat, $\overset{II}{Mg}(OH)_2$. Das Magnesiumoxyd erhitzt sich mit Wasser nicht, verbindet sich aber damit allmählich zu Magnesiahydrat, welches entweder ein weisses, leichtes, geschmack- und geruchloses Pulver oder eine halb durchsichtige, spröde Masse darstellt. Bei gelindem Erhitzen verliert es sein Wasser.

Darstellung.

Künstlich wird es erhalten durch Fällung eines löslichen Magnesiumsalzes mittelst Kalilauge oder Barytwasser oder durch directe Einwirkung von Wasser auf Magnesiumoxyd.

Im Mineralreiche findet es sich krystallisirt als Brucit in Krystallen des hexagonalen Systems.

Magnesium-, Magnesia- oder Bittererdesalze.

A. Sauerstoffsalze.

a) Nur eine Basis enthaltend. Die wichtigeren sind folgende:

Darstellung.

Kohlensaure Magnesia. Magnesiumcarbonat. Kohlensaure Bittererde: $MgCO_3$, $\overset{II}{Mg} O \overset{O}{\underset{O}{\overset{IV}{C}}} O$. Fällt man eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia durch kohlensaures Natron, so erhält man einen weissen Niederschlag von basisch kohlensaurer Magnesia oder besser ein Gemenge von kohlensaurer Magnesia und Magnesiahydrat, dessen Zusammensetzung von Concentration und Temperatur der Lösung, sowie von der Menge des Fällungsmittels abhängig ist. Wird die Fällung in der Kälte vorgenommen, so bleibt etwas doppeltkohlensaure Magnesia gelöst.

Magnesia alba.

Die durch Fällung erzeugte basisch kohlensaure Magnesia ist unter dem Namen *Magnesia alba*, s. *carbonica* officinell und dient als säuretilgendes Mittel, sie kommt gewöhnlich in Formen gepresst in den Handel; zerrieben stellt sie ein feines, weisses, sehr leichtes Pulver dar.

Wird die *Magnesia alba* in Wasser suspendirt und Kohlensäure eingeleitet, so scheiden sich aus der abfiltrirten Lösung kleine Prismen von der Zusammensetzung $MgCO_3 + 3H_2O$ aus. Die Zusammensetzung der kohlensauren Magnesia der Apotheken entspricht gewöhnlich der Formel $3MgCO_3$, $Mg(OH)_2$; sie kann bezogen werden auf 4 Mol. Magnesiumhydroxyd, worin 6 Atome Wasserstoff durch 3 Atome des zweibasischen Radicals der Kohlensäure vertreten sind:

$$\underbrace{\begin{array}{l} \overset{II}{Mg}\begin{array}{l}OH\\OH\end{array} \\ \overset{II}{Mg}\begin{array}{l}OH\\OH\end{array} \\ \overset{II}{Mg}\begin{array}{l}OH\\OH\end{array} \\ \overset{II}{Mg}\begin{array}{l}OH\\OH\end{array} \end{array}}_{\text{4 Mol. Magnesiumhydroxyd}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l} \overset{II}{Mg}\begin{array}{l}OH\\O\end{array}\Big\}\overset{IV}{CO} \\ \overset{II}{Mg}\begin{array}{l}O\\O\end{array}\Big\}\overset{IV}{CO} \\ \overset{II}{Mg}\begin{array}{l}O\\O\end{array}\Big\}\overset{IV}{CO} \\ \overset{II}{Mg}\begin{array}{l}O\\OH\end{array} \end{array}}_{\text{basisch-kohlensaure Magnesia.}}$$

Vorkommen.

Neutrale kohlensaure Magnesia ohne Krystallwasser findet sich in der Natur als das unter dem Namen Magnesit bekannte Mineral. Dasselbe bildet compacte, derbe Massen von weisser Farbe (dichter Magnesit) oder Krystalle des hexagonalen Systemes (Magnesitspath); in freier Kohlensäure aufgelöst, als sogenanntes Magnesiumbicarbonat, findet sich kohlensaure Magnesia in vielen Quellen und Mineralwassern. Es ist ferner ein Bestandtheil vieler pathologischer, im Thierorganismus sich bildender Concremente und des Harns der Herbivoren.

Schwefelsaure Magnesia.

Schwefelsaure Magnesia. (*Magnesia sulfurica.*) Magnesiumsulfat. Bittersalz. Schwefelsaure Bittererde: $MgSO_4 + 7H_2O$, $\overset{II}{Mg}{}^{O}_{O}\overset{VI}{S}O_2 + 7H_2O$. Sie bildet wasserklare, farblose, gewöhnlich kleine Krystalle des rhombischen Systemes von ekelhaft bitter-salzigem Geschmacke, die in Wasser leicht löslich sind. Beim Erhitzen auf 150° verliert das Salz 6 Mol. Krystallwasser, das siebente Molecül aber erst bei einer Temperatur von 200°. Lässt man schwefelsaure Magnesia aus wässeriger Lösung bei + 30° krystallisiren, so erhält man es mit nur 6 Mol. Krystallwasser in Krystallen des monoklinen Systems. Unter Umständen kann es auch monokline Krystalle mit 7 Mol. Krystallwasser bilden und ist dann isomorph mit dem schwefelsauren Eisenoxydul.

Die sogenannten Bitterwasser zeichnen sich durch ihren vorwiegenden Gehalt an schwefelsaurer Magnesia aus. Die bekanntesten derartigen Mineralquellen sind die von Epsom in England (daher auch der Name Epsomer Salz), Saidschütz, Sedlitz und Püllna in Böhmen. Es findet sich ferner im Meerwasser und in der Mutterlauge der Salzsoolen. Manche der letzteren sind so reich an schwefelsaurer Magnesia, dass sie als künstliches Bitterwasser in den Handel gebracht und ärztlich angewendet werden. Derartige künstliche Bitterwasser sind

das **Friedrichshaller** und das **Kissinger**. Bittersalz wird im Grossen aus den Bitterwassern, natürlichen wie künstlichen, durch Abdampfen und Krystallisiren gewonnen. Auch durch Behandlung des Dolomits, einer aus Calcium- und Magnesiumcarbonat bestehenden Gesteinsart, mit Schwefelsäure kann schwefelsaures Magnesium gewonnen werden. Es bildet sich dabei schwefelsaurer Kalk, der sich als schwerlöslich abscheidet und schwefelsaure Magnesia, die gelöst bleibt, und durch Abdampfen krystallisirt erhalten werden kann. Ein Magnesiumsulfat mit 1 Mol. Krystallwasser kommt in den Stassfurter Salzlagern als **Kieserit** vor; mit schwefelsaurem Natron und 4 Mol. Krystallwasser, $Na_2SO_4 + MgSO_4 + 4H_2O$, bildet es den **Astrakanit**; der **Kainit** besteht aus Magnesiumsulfat und Chlorkalium mit 3 Mol. Krystallwasser. Auch die beiden letzten Mineralien sind den Stassfurter Salzlagern eigen.

Salpetersaure Magnesia.

Salpetersaure Magnesia. Magnesiumnitrat, $Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$, $\overset{II}{Mg}\begin{matrix} O\overset{V}{N}O_2 \\ O\overset{V}{N}O_2 \end{matrix} + 6H_2O$. Es krystallisirt in rhombischen Säulen und Nadeln und hat einen scharf bitteren Geschmack. Es ist so leicht in Wasser löslich, dass es an der Luft zerfliesst. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen $^5/_6$ ihres Krystallwassers.

Es findet sich in manchen Brunnenwässern und in den Mutterlaugen, welche bei der Salpeterfabrikation (s. S. 491) erhalten werden. Künstlich kann es erhalten werden, indem Magnesiumcarbonat in Salpetersäure aufgelöst und die Lösung abgedampft wird.

Phosphorsaure Magnesia.

Phosphate der Magnesia. Neutrale phosphorsaure Magnesia, Trimagnesiumphosphat, $Mg_3(PO_4)_2$ oder $Mg_3O_6(\overset{V}{P}O)_2$, ist neben Tricalciumphosphat in geringer Menge in den Knochen, ausserdem aber auch zuweilen in Pflanzenaschen enthalten. Es gleicht dem Tricalciumphosphat in Eigenschaften und Verhalten. **Einfach-saure phosphorsaure Magnesia.** Dimagnesiumphosphat, $MgHPO_4 + 7H_2O$, scheidet sich durch Fällung eines Magnesiumsalzes mit einfach-saurem phosphorsaurem Natron als amorpher, weisser Niederschlag ab. Aus verdünnten Lösungen der beiden Salze erfolgt die Fällung allmählich in Gestalt sechsseitiger Säulen und Nadeln, welche an der Luft sehr rasch verwittern. Dieses Salz ist wenig löslich in Wasser, aber leicht in Säuren, auch organischen. Kocht man es mit Wasser, so bildet sich das Trimagnesiumphosphat, welches sich abscheidet, während, wie es scheint, das zweifach-saure Salz, das Monomagnesiumphosphat, $MgH_4(PO_4)_2$, in Lösung geht. — Es ist ein Bestandtheil der Cerealien und gewisser Blasen- und Darmsteine.

Kieselsaure Magnesia.

Kieselsaure Magnesia, Magnesiumsilicat, bildet mehrere wichtige Mineralien. Von diesen sind zu nennen: **Olivin,** Mg_2SiO_4 oder $2MgO$,

SiO_2; die Magnesia ist zum Theil durch Eisenoxydul vertrieben. **Serpentin**, $Mg_3Si_2O_7 + 2H_2O$ oder $3MgO, 2SiO_2 + 2H_2O$; die gemeine Varietät wird zu Reibschalen und vielen anderen gedrehten und geschnittenen Utensilien (Wärmsteinen, Vasen, Leuchtern etc.) verarbeitet. **Speckstein**, $Mg_3H_2Si_4O_{12}$ oder $3MgO, H_2O, 4SiO_2$; er findet mannigfache Verwendung, so zum Ausmachen der Flecken, als Putz- und Polirpulver, insbesondere aber zur Verfertigung von Gasbrennern. Varietäten desselben sind der Topfstein und der Talkschiefer. Meerschaum, $2MgO, 3SiO_2$, mit 2 und 4 Mol. Wasser vorkommend; seine Verwendung ist bekannt.

b) Zwei Basen enthaltend: Magnesium-Doppelsalze.

Die Magnesiumsalze haben eine ausgesprochene Neigung, sogenannte Doppelsalze zu bilden. Beispiele dafür haben wir schon in dem Kainit und Astrakanit kennen gelernt. Wir fügen als die wichtigsten noch hinzu:

Kohlensaure Kalk-Magnesia.

Kohlensaure Kalk-Magnesia, $MgCO_3 + CaCO_3$. Findet sich in der Natur in stumpfen Rhomboëdern krystallisirt als Bitterspath, er ist der wesentliche Bestandtheil der unter dem Namen Dolomit bekannten Gesteinsart.

Schwefelsaure Kali-Magnesia.

Schwefelsaure Kali-Magnesia, $MgK_2(SO_4)_2 + 6H_2O$. Scheidet sich aus der abgedampften Mutterlauge des Meerwassers und der Salzsoolen, namentlich der Lüneburger, Schönebecker und Kissinger, in grossen, durchsichtigen und harten Krystallen des monoklinen Systemes aus. Es verliert beim Erhitzen auf 132° alles Krystallwasser.

Phosphorsaure Ammon-Magnesia.

Phosphorsaure Ammon-Magnesia. Dimagnesium-Ammoniumphosphat. Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$. Sie stellt ein weisses, sandiges Krystallpulver oder durchscheinende grössere, quadratische, unregelmässig zugespitzte Prismen dar. In reinem Wasser ist sie sehr wenig, in ammoniakhaltigem fast ganz unlöslich. Durch Glühen verwandelt sie sich unter Austritt von Wasser und Ammoniak in pyrophosphorsaure Magnesia:

$$2Mg(NH_4)PO_4 = 2NH_3 + H_2O + Mg_2P_2O_7.$$

Auf der Bildung dieses Salzes beruht die Entdeckung und quantitative Bestimmung der Magnesia in Lösungen. Versetzt man nämlich eine Lösung, welche Magnesiasalze enthält, mit Salmiak und Ammoniak und hierauf mit einfach-saurem phosphorsaurem Natron, so scheidet sich sämmtliche Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia in Gestalt eines krystallinischen Niederschlages aus. Wird derselbe nach seiner vollständigen Abscheidung auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht, so kann man aus dem Gewichte der so erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia den Magnesiagehalt berechnen.

Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ist ein Bestandtheil gewisser Harnsteine und bildet sich bei dem Faulen des Harns als Sediment, hier in wohl ausgebildeten Krystallen, sowie auch beim Faulen anderer thierischer Flüssigkeiten. Es wird auch in Excrementen nicht selten gefunden, oder bildet sich durch Fäulniss aus denselben. So hat man sie in wohl ausgebildeten Krystallen mit 6 Mol. Krystallwasser im Guano, in vermoderter Erde aus Viehmist etc. gefunden und in dieser Form als Struvit und Guanit bezeichnet. Ihr Vorkommen in dem Thierkörper oder in den gefaulten Excrementen desselben erklärt sich, wenn man sich erinnert, dass die phosphorsaure Magnesia ein Bestandtheil der Getreidearten ist und dass durch Fäulniss stickstoffhaltiger Körper Ammoniak gebildet wird.

Magnesia-Doppelsilicate.

Magnesia-Doppelsilicate finden sich im Mineralreiche ziemlich häufig. Kieselsaure Kalk-Magnesia ist in verschiedenen Verhältnissen der wesentliche Bestandtheil der Augite und Amphibole; eine Varietät des letzteren ist der dem Chemiker nicht unwichtige Asbest. Auch der bereits erwähnte Olivin kann hierher gerechnet werden, weil seine Magnesia zum Theil durch Eisenoxydul ersetzt ist.

B. Haloidsalze des Magnesiums.

Chlormagnesium.

Chlormagnesium, $MgCl_2$. Es ist im wasserfreien Zustande eine weisse, durchscheinende, beim schwachen Glühen schmelzende und beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse, welche sich in Wasser sehr leicht und unter heftiger Erhitzung löst und aus der wässerigen Lösung beim Abdampfen nur schwierig in säulenförmigen, krystallwasserhaltigen Krystallen, $MgCl_2 + 6H_2O$, anschiesst. Die Krystalle sind zerfliesslich, schmecken bitter und scharf, verlieren beim Erhitzen Salzsäure und Wasser und verwandeln sich in ein Gemenge von Magnesiumoxyd und Chlormagnesium. Diese Verbindung kann daher nicht unzersetzt durch Abdampfen seiner Lösungen wasserfrei gewonnen werden.

Vorkommen.

Chlormagnesium ist ein Bestandtheil des Meerwassers, der Salzsoolen, vieler Mineralquellen und ein häufiger Begleiter des Steinsalzes. Der Gehalt von Chlormagnesium bedingt das Feuchtwerden des Kochsalzes; reines Kochsalz ist nicht hygroskopisch.

Mit Chlorkalium verbunden bildet es den Carnallit, $KCl, MgCl_2 + 6H_2O$, mit Chlorcalcium den S. 550 erwähnten Tachyhydrit, endlich mit Magnesiumborat den Boracit, $2(3MgO, 4B_2O_3) + MgCl_2$. Genannte Mineralien kommen in den Stassfurter Salzlagern vor.

Darstellung.

Darstellung. Um trockenes Chlormagnesium, welches man zur elektrolytischen Abscheidung des Magnesiums benutzt, darzustellen, versetzt man die wässerige Lösung des Chlormagnesiums mit Salmiak, dampft zur Trockne ab und erhitzt den Rückstand zum Rothglühen.

Der Salmiak verflüchtigt sich und das Chlormagnesium bleibt als geschmolzene Masse zurück. Durch die Verflüchtigung des Salmiaks wird eine zu starke Erhitzung und damit die Dissociation des Chlormagnesiums vermieden.

Brom- und Jodmagnesium.

Brom- und Jodmagnesium, deren allgemeiner Charakter jener des Chlormagnesiums ist, verdienen als Bestandtheile des Meerwassers, der Salzsoolen und gewisser jod- und bromhaltiger Mineralquellen Erwähnung.

Verbindungen des Magnesiums mit Schwefel und anderen Metalloiden.

Magnesiumsulfid.

Die Affinität des Magnesiums zum Schwefel ist geringer, als jene der bis jetzt abgehandelten Metalle; auch sind die betreffenden Verbindungen noch wenig studirt. Es giebt ein Magnesiumsulfid, MgS, Polysulfide des Magnesiums und ein Magnesiumhydrosulfid: $Mg(SH)_2$. Die Sulfide bilden sich durch directe Vereinigung der Elemente in höherer Temperatur, sowie beim Glühen von Magnesiumoxyd im Schwefelkohlenstoffdampfe und im Schwefelwasserstoffgasstrome. MgS zerfällt mit Wasser in Magnesiumhydrosulfid und entwickelt an feuchter Luft Schwefelwasserstoff.

Magnesiumnitrid.

Durch Einwirkung von Stickstoffgas auf Magnesium in der Rothgluth bildet sich Stickstoffmagnesium (Magnesiumnitrid), Mg_3N_2, als grünlichgelbe amorphe Masse, welche an feuchter Luft in Magnesiumoxyd und Ammoniak zerfällt und mit Wasser dieselbe Zersetzung unter sehr starker Wärmeentwickelung erleidet. Mit verdünnten Säuren liefert es Magnesium- und Ammoniumsalze. Durch Kohlensäure und Kohlenoxyd wird es in Magnesiumoxyd und Cyan verwandelt.

Erkennung der Magnesiasalze.

Erkennung der Magnesiasalze. Die Magnesiasalze sind in Wasser theils löslich, theils unlöslich; die löslichen sind durch einen unangenehm bitteren Geschmack ausgezeichnet. Alle in Wasser unlöslichen Magnesiumsalze lösen sich, mit Ausnahme der Magnesiasilicate, in Salz- und Salpetersäure auf. Kali- und Natronlauge bringen in den Auflösungen der Magnesiasalze einen Niederschlag von Magnesiahydrat, kohlensaures Kali und kohlensaures Natron einen solchen von kohlensaurer Magnesia hervor; wird vorher der Lösung Chlorammonium zugesetzt, so werden diese Fällungen verhindert. Durch kohlensaures Ammon wird bei Gegenwart von Chlorammonium in nicht zu concentrirter Lösung gleichfalls kein Niederschlag bewirkt (Trennung von Kalk-, Baryt- und Strontiansalzen). Phosphorsaures Natron erzeugt in den mit Ammoniak und Salmiak versetzten Auflösungen einen weissen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia (s. diese S. 569).

Einer nicht leuchtenden Flamme ertheilen die Magnesiasalze keine Färbung.

Beryllium.

Symb. Be. Atomgewicht = 9,4. Zweiwerthig.

Das Beryllium ist ein zinkweisses, hämmerbares und ductiles Metall, welches etwas leichter wie Silber schmilzt, an der Luft unveränderlich ist und sich auch in Glühhitze nur oberflächlich oxydirt; das Wasser zersetzt es weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen, in Chlorgas erhitzt verbrennt es zu Chlorberyllium. Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure und Natronlauge lösen es unter Wasserstoffentwickelung leicht auf; Salpetersäure dagegen greift es wenig an. Sein Volumgewicht ist 2,1.

In der Natur kommt es nur in Verbindung mit Sauerstoff in einigen selteneren Mineralien vor.

Es wurde zuerst von Wöhler und Bussy isolirt, 1854 aber von Debray nach der für die Reduction des Aluminiums in Anwendung gebrachten Methode in grösserem Maassstabe dargestellt.

Verbindungen des Berylliums.

Das Beryllium steht seinem chemischen Charakter nach dem Magnesium am nächsten, hat aber auch mit dem Aluminium mancherlei Analogien. Seine entschiedene Zweiwerthigkeit bedingt aber eine von der des dreiwerthigen Aluminiums abweichende Zusammensetzung seiner Verbindungen.

Berylliumoxyd.

Berylliumoxyd, Beryllerde, BeO, ist ein weisses, lockeres, der Magnesia sehr ähnliches Pulver, welches sich mit Wasser zu Berylliumhydroxyd, $Be(OH)_2$, und mit Säuren zu den Berylliumsalzen vereinigt.

Berylliumsulfat.

Schwefelsaures Beryllium, $BeSO_4$, ist in Wasser löslich und krystallisirbar, giebt mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz: K_2SO_4, $BeSO_4 + 3H_2O$, welches aber nur schwierig krystallisirt zu erhalten ist.

Chlorberyllium.

Chlorberyllium, $BeCl_2$, sublimirbare, farblose, glänzende Nadeln, die an der Luft zerfliessen; es bildet sich durch directe Vereinigung von Chlor mit Beryllium, wird aber zweckmässig wie Aluminiumchlorid (s. dieses) dargestellt.

Berylliumverbindungen sind ferner folgende Mineralien: 1. Chrysoberyll, ein Beryllium-Aluminat: BeO, Al_2O_3, von verschiedener Färbung, grünlichweiss bis smaragdgrün; die schönfarbigen und durchsichtigen Varietäten liefern einen ziemlich geschätzten Edelstein. 2. Phenakit: $2BeO, SiO_2$, kieselsaure Beryllerde. 3. Beryll: $3BeO, Al_2O_3, 6SiO_2$, ein Doppelsilicat von kieselsaurer Thonerde-Berylloxyd. Man unterscheidet Beryll und Smaragd; der letztere ist be-

kanntlich ein sehr geschätzter Edelstein. Die bläulichgrünen bis blauen Varietäten des edlen Beryll werden gewöhnlich als Aquamarin bezeichnet. 4. Euklas ist wasserhaltiges kieselsaures Thonerde-Berylloxyd.

Erkennung.

Erkennung der Berylliumsalze; die löslichen haben einen zusammenziehenden, süsslichen Geschmack und reagiren sauer. Kali- und Natronlauge fällen daraus Berylliumhydroxyd, das im Ueberschusse des Fällungsmittels sich auflöst, aber beim Kochen der alkalischen Lösung sich wieder abscheidet. Durch kohlensaures Ammon wird kohlensaures Beryllium gefällt, das sich gleichfalls in einem Ueberschusse dieses Fällungsmittels löst. Dieses Verhalten wird gewöhnlich benutzt, um Berylloxyd von Thonerde zu trennen.

Zink.

Symb. Zn. Atomgewicht = 65,0. Volumgewicht 6,8. Zweiwerthig.

Eigenschaften.

Das Zink besitzt eine bläulichweisse Farbe und vollkommenen Metallglanz, hat ein grossblätteriges, krystallinisches Gefüge und ist in gewöhnlicher Temperatur ziemlich spröde; wird es über 100° erhitzt, so wird es so geschmeidig, dass es sich zu Blechen auswalzen und zu Drähten ausziehen lässt. Bei 200° wird es aber wieder so spröde, dass es sich pulvern lässt. Bis auf 360° erhitzt, schmilzt es und in der Weissglühhitze verwandelt es sich in Dampf, ist also destillirbar. An der Luft verliert es seinen Metallglanz und wird grau, indem es sich oberflächlich oxydirt. Wird es an der Luft bis nahe an seinen Siedepunkt erhitzt, so verbrennt es mit weissem Lichte zu Zinkoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nicht, wohl aber in höherer. In verdünnten Säuren ist es unter Wasserstoffentwickelung auflöslich; dasselbe findet in heisser Kalilauge, namentlich bei Gegenwart von Eisen, statt. Das Eisen wirkt hier dadurch, dass es mit dem Zink eine einfache Kette bildet, in welcher letzteres sich elektropositiv verhält. Das Zink legirt sich mit den meisten Metallen sehr leicht und bildet viele wichtige, technisch angewandte Legirungen, so das Neusilber, Messing etc., von welchen später die Rede sein wird.

Das im Handel vorkommende Zink ist nie vollkommen rein; es enthält meist Blei, Kupfer, Eisen, namentlich aber Arsen. Um es von letzterem zu befreien, muss es entweder einer wiederholten Destillation unterworfen werden, wobei die zuerst übergehenden Mengen, welche das flüchtigere Arsen enthalten, beseitigt werden. Oder man trägt in schmelzendes Zink Salpeter ein; dadurch wird das Arsen zu Arsensäure oxydirt, freilich auch eine nicht unbeträchtliche Menge Zink zu Zinkoxyd.

Vorkommen.

Vorkommen. Gediegenes Zink findet sich in der Natur nicht. Die wichtigsten Zinkerze sind: 1. Die Zinkblende (Schwefelzink), ZnS. 2. Der edle Galmei oder Zinkspath (kohlensaures Zinkoxyd), $ZnCO_3$.

3. Der gemeine Galmei oder das Kieselzinkerz, kieselsaures Zinkoxyd, $2\,ZnO, SiO_2 + H_2O$.

Gewinnung.

Gewinnung. Die Darstellung geschieht im Grossen durch den Hüttenbetrieb. Die Erze werden zuerst geröstet, wodurch die Kohlensäure aus dem Zinkspath ausgetrieben und die Zinkblende in Zinkoxyd verwandelt wird. Die gerösteten Erze werden gepulvert, mit Kohle gemischt und in der Glühhitze reducirt, wobei das Zink in Dampf verwandelt wird und destillirt. Bei der belgischen Methode bedient man sich zur Reduction cylindrischer Thonröhren *a*, Fig. 205, deren eines Ende geschlossen ist; in das offene Ende wird eine conische Röhre *b* eingekittet, welche als Vorlage dient. Sobald die Reduction und Destillation des Zinks beginnt, wird eine zweite conische Röhre *c* von Eisen angefügt. Hat sich eine entsprechende Menge Zink in *b* angesammelt, so nimmt man die äussere Vorlage ab und lässt das Zink aus *b* ausfliessen.

Bei der schlesischen Methode benutzt man muffelähnliche Destillationsgefässe, *M*, Fig. 206, welche zwei Oeffnungen besitzen; die eine

Fig. 205.

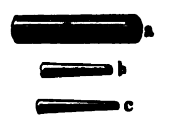
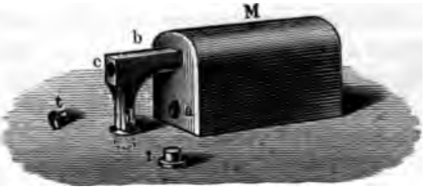


Fig. 206.



dient zur Aufnahme des knieförmigen Vorstosses, die andere zur Einführung der Charge und der Entfernung der Destillationsrückstände; während des Processes wird die letztere durch einen Thonpfropfen geschlossen. Das reducirte und destillirende Zink tröpfelt aus dem Vorstosse ab und wird in den darunter befindlichen Räumen aufgefangen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Der Galmei war schon den Griechen als zur Bereitung des Messings dienend bekannt und wurde von ihnen als Kadmia bezeichnet. Das erste metallische Zink scheint aus China nach Europa gekommen zu sein. In Europa wird es erst seit dem 18. Jahrhundert dargestellt.

Verbindungen des Zinks mit Sauerstoff.

Es ist nur ein einziges Oxyd des Zinks bekannt, das

Zinkoxyd.

ZnO. Moleculargewicht: 81,0.

Eigenschaften.

Das Zinkoxyd bildet ein weisses, lockeres, bei jedesmaligem Erhitzen gelb werdendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich in Säuren

ist und damit Salze bildet; in starker Weissglühhitze verflüchtigt es sich. Es ist durch Kohle, nicht aber durch Wasserstoff reducirbar.

Darstellung. Man stellt es durch Erhitzen des Metalles an der Luft dar. Das durch Verbrennen des Zinks erhaltene Oxyd hiessen die Alchemisten *Lana philosophica*, seiner wolligen Beschaffenheit wegen; die ältere pharmaceutische Benennung ist *Flores Zinci*, die jetzt gebräuchliche *Zincum oxydatum*. Für medicinische Zwecke bereitet man Zinkoxyd, indem man schwefelsaures Zink durch kohlensaures Natron fällt und den erhaltenen Niederschlag von kohlensaurem Zink glüht. Auch durch Glühen des salpetersauren Zinks kann es erhalten werden. Für technische Zwecke wird es fabrikmässig dargestellt und kommt dann unter dem Namen Zinkweiss in den Handel. Das Zinkweiss findet als Oelfarbe Verwendung; es deckt mindestens ebenso gut wie das Bleiweiss und empfiehlt sich ausserdem durch die Eigenschaft, durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen nicht geschwärzt zu werden und für die Arbeiter nicht so gesundheitsgefährlich zu sein wie jenes.

Anwendung.

In der Heilkunde dient es als krampfstillendes Mittel, namentlich bei Krämpfen des kindlichen Alters. Aeusserlich angewendet, wirkt es austrocknend und ist ein Bestandtheil des *Unguentum Zinci*.

Zinkoxydhydrat (Zinkhydroxyd), $Zn(OH)_2$, wird als ein weisser, gallertartiger Niederschlag durch Fällung eines Zinksalzes mit Kalilauge erhalten. Derselbe löst sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf und verhält sich in dieser Hinsicht wie die Thonerde, und ist dieser überhaupt dadurch ähnlich, dass es sich gegen starke Säuren basisch oder elektropositiv, gegen starke Basen aber wie eine Säure oder elektronegativ verhält.

Zinksalze.

A. Sauerstoffsalze. Die wichtigsten sind:

Eigenschaften. **Schwefelsaures Zink.** Zinksulfat (*Zincum sulfuricum*). Zinkvitriol, $ZnSO_4 + 7 H_2O$, $\overset{II}{Zn}{}^{O}_{O}\overset{VI}{S}O_2 + 7 H_2O$. Es bildet grosse, durchsichtige, glasglänzende Krystalle des rhombischen Systems von der Form des Bittersalzes. 6 Mol. des Krystallwassers entweichen schon bei einer Temperatur von wenig mehr wie 100°, bei höherer Temperatur entweicht auch das letzte. Das Salz schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser und ist in Wasser leicht löslich, lässt man es aus dieser Lösung bei + 30° krystallisiren, so erhält man ein Salz mit 6 Mol. Krystallwasser, welches isomorph mit dem monoklinen Magnesiumsulfat (s. S. 567) ist.

Vorkommen. Es findet sich in der Natur zuweilen als secundäres Erzeugniss und ist dann durch Oxydation von Zinkblende entstanden. Es bildet sich beim Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure und wird in

den Laboratorien aus den Rückständen von der Wasserstoffentwickelung dargestellt. Aber wegen seiner Anwendung in der Medicin, Kattundruckerei etc. wird es fabrikmässig durch Rösten der Zinkblende, welche durch das Erhitzen an der Luft zu Zinkvitriol oxydirt werden kann, dargestellt. Die gerösteten Massen werden ausgelaugt und die erhaltenen Lösungen durch Eindampfen zur Krystallisation befördert.

Anwendung.

Zincum sulfuricum kommt meist äusserlich, bei Entzündungen der Conjunctiva, Blennorrhöen der Genitalorgane etc., zur Anwendung. Innerlich wirkt es in kleinen Gaben tonisch und adstringirend, in grösseren brechenerregend.

Zinkcarbonat.

Kohlensaures Zink. Zinkcarbonat, $ZnCO_3$, bildet, wie bereits erwähnt, eines der wichtigsten Zinkerze, den Zinkspath oder Galmei. Dieses Mineral kommt entweder derb, oder in glasglänzenden, weissen oder weissgrauen Rhomboëdern, isomorph mit Magnesit und Kalkspath, vor.

Künstlich erhält man kohlensaures Zink durch Fällung eines Zinksalzes mit kohlensaurem Natron als weissen Niederschlag, der aber kein neutrales kohlensaures Zink, sondern, ähnlich der kohlensauren Magnesia, s. S. 566, basisch kohlensaures Zink von wechselnder Zusammensetzung ist. Ein basisches Zinkcarbonat von der Zusammensetzung $ZnCO_3, 2Zn(OH)_2$ kommt als Mineral unter dem Namen Zinkblüthe vor.

Die Zinksalze bilden ebenso wie die Magnesium- und Berylliumsalze gern Doppelsalze; so verbindet sich das schwefelsaure Zink mit dem schwefelsauren Kali zu dem Salze: $ZnK_2(SO_4)_2 + 6H_2O$, welches in grossen, wohlausgebildeten Krystallen anschiesst.

B. Haloidsalze.

Chlorzink.

Chlorzink (*Zincum chloratum*), $ZnCl_2$. Es ist in wasserfreiem Zustande eine weissgraue, hell durchsichtige, leicht schmelzbare, in starker Glühhitze flüchtige und sublimirbare Masse, welche an der Luft zerfliesst und sich in allen Verhältnissen in Wasser auflöst. Die wässerige Lösung schmeckt brennend und ekelerregend und wirkt im concentrirten Zustande ätzend. Auch in Alkohol ist es löslich. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es nur schwierig mit Krystallwasser.

Wasserfrei erhält man es durch Verbrennen von Zink im Chlorgase, sowie beim Glühen eines Gemenges von schwefelsaurem Zink und Chlorcalcium im Verhältniss ihrer Moleculargewichte; im wasserhaltigen Zustande durch Auflösen von Zink in Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung.

Es wird in der Medicin als Aetzmittel, ausserdem zur Conservirung anatomischer Präparate angewendet. Auch in der Färberei und zur Conservirung von Hölzern, z. B. Eisenbahnschwellen, hat es Anwendung gefunden.

Mit Brom und Jod verbindet sich das Zink gleichfalls beim Erhitzen direct und bildet Brom- beziehentlich Jodzink: $Zn\,Br_2$ und $Zn\,J_2$.

Verbindungen des Zinks mit Schwefel.

Es ist nur eine einzige Verbindung des Zinks mit Schwefel bekannt:

Schwefelzink.

Schwefelzink. Das Schwefelzink erhält man durch Fällung einer Zinksalzlösung mittelst Schwefelammonium als weissen, beim Trocknen etwas gelblich werdenden Niederschlag. Dieselbe Verbindung kann durch Reduction des schwefelsauren Zinks mit Kohle erhalten werden, schwieriger durch Erhitzen von Zinkoxyd mit Schwefelblumen.

Es findet sich in der Natur als eines der wichtigsten Zinkerze, als Zinkblende. Dieselbe bildet meist Aggregate von Krystallen des tesseralen Systems, die entweder blassgelb und durchsichtig, meist aber roth, braun bis schwarz gefärbt sind; sie findet sich auf Erzgängen und Lagerstätten in älteren Gebirgsmassen, von Eisenkies, Kupferkies, Bleiglanz, Quarz und Kalkspath begleitet, vor. Auch ein in hexagonalen Krystallen auftretendes Schwefelzink wurde als Mineral aufgefunden und Wurtzit genannt. Die Zinkblende oxydirt beim Erhitzen an der Luft nur langsam und ist in concentrirter Salpetersäure unter Hinterlassung von Schwefel löslich.

Erkennung der Zinksalze. Die Zinksalze sind theils in Wasser, theils in Säuren löslich und röthen in wässeriger Lösung Lackmus. Kali- und Natronlauge fällen aus den Lösungen der Zinksalze weisses Zinkhydroxyd, das im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löslich ist. Schwefelammonium erzeugt einen weissen Niederschlag von Schwefelzink, der sich in verdünnten Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung auflöst. Uebersättigt man die so erhaltene Lösung mit Natronlauge, so werden diejenigen Metalle, welche aus ihren Lösungen gleichfalls durch Schwefelammonium gefällt werden, in Form von Hydroxyden ausgeschieden, während Zinkhydroxyd in Lösung geht und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wiederum als Schwefelzink niedergeschlagen werden kann. Auf diese Weise kann Zink von Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt u. s. w. unterschieden und getrennt werden. — Werden Zinkoxyd oder Zinksalz mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und dann vor dem Löthrohre geglüht, so erhält man eine schön grün gefärbte, ungeschmolzene Masse.

Cadmium.

Symb. Cd. Atomgewicht = 112. Volumgewicht des starren 8,7. Zweiwerthig.

Eigenschaften. Die Eigenschaften des Cadmiums sind denen des Zinks so ähnlich, dass es genügen wird, nur die unterscheidenden Merkmale hervorzuheben. Das Cadmium ist schwerer als Zink, mehr rein weiss, auch in der Kälte vollkommen geschmeidig, leichter schmelzbar und auch leichter destillirbar als Zink. An der Luft erhitzt verbrennt es zu braunem Oxyd. Ohne Erwärmung oxydirt es sich an der Luft nicht merklich.

Vorkommen. Es ist ein sehr selten vorkommendes Metall; gediegen findet es sich gar nicht, sondern meist als Oxyd und dann als Beimengung gewisser Zinkerze (Schlesien, Derbyshire), auch als Schwefelcadmium in vielen Zinkblenden und als selbständiges Mineral, Greenockit genannt.

Gewinnung. Das Cadmium wird als Nebenproduct bei dem Zinkhüttenbetriebe gewonnen, namentlich erhält man es aus den schlesischen Zinkerzen. Da das Cadmium flüchtiger ist als das Zink, so enthalten die ersten, durch Reduction und Destillation gewonnenen Antheile von Zink fast sämmtliches Cadmium; durch wiederholte Destillation derselben kann das Cadmium ziemlich rein dargestellt werden. Oder man löst das cadmiumhaltige Zink in Salzsäure auf und hängt in die Lösung Zinkplatten, wodurch das Cadmium als Metall ausgefällt wird.

Das Volumgewicht des Cadmiumdampfes haben Deville und Troost = 3,94, welches wir berechnet zu 3,88 annehmen. Um hieraus das Moleculargewicht zu erhalten, ist letztere Zahl mit dem Factor 28,87 (s. S. 432) zu multipliciren. Wir erhalten: 3,88 . 28,87 = 112,0, während wir nach den auf S. 431 entwickelten Principien eine noch einmal so grosse Zahl, nämlich 224, hätten erhalten sollen. Denn 112 = 1 Atom Cadmium, und 224 = 1 Mol. Cadmium Cd_2 wäre zu erwarten gewesen. Damit bildet das Cadmium einen Fall, welcher es ausserhalb der heutigen Moleculartheorie stellt, oder, besser ausgedrückt, die Principien unserer heutigen Moleculartheorie erweisen sich als nicht umfassend genug, um alle darunter zu subsumirenden Thatsachen widerspruchslos abzuleiten. Um den Widerspruch zwischen Theorie und Thatsache zu beseitigen, haben die meisten Chemiker angenommen, dass das Cadmium, indem es verdampfe, nicht Molecüle bilde, sondern sich in Atome auflöse, oder, dass 1 Vol. Cadmiumdampf nicht = n Molecülen, sondern = n Atomen zu setzen sei. Man sieht aber leicht ein, dass, so lange dieser Ausnahmefall nicht durch einen zureichenden, aus dem übrigen Verhalten des Cadmiums geschöpften Grund erklärt wird, die Schwierigkeit nur umgangen, nicht aber gehoben ist. Wie die Sache dermalen liegt, bleibt für den exacten Forscher nur ein Ausweg übrig, nämlich anzuerkennen, dass vermittelst unserer heutigen Mole-

culartheorie nicht alle daraus zu erklärenden Thatsachen erklärt werden können. Zu diesem Bekenntniss sind wir um so mehr gezwungen, als, wie wir sehen werden, bei dem Quecksilber ein vollkommen analoger Fall vorliegt.

Geschichtliches. Es wurde gleichzeitig 1818 von Stromeyer und Hermann und einigen anderen Chemikern entdeckt. Ersterer studirte seine chemische Natur genauer und gab ihm den Namen Cadmium, weil es sich hauptsächlich in der cadmia fornacum, dem Ofenbruche, vorfindet.

Geschichtliches.

Verbindungen des Cadmiums.

Auch in seinen Verbindungen zeigt das Cadmium mit dem Zink grosse Analogie, daher wir uns bei der Schilderung derselben ebenfalls mehr auf das Differentielle beschränken wollen.

Cadmiumoxyd: CdO, ist ein braunes, unschmelzbares und feuerbeständiges Pulver, sein Hydroxyd: $Cd(OH)_2$ aber ist weiss; beide sind in Säuren leicht löslich.

Schwefelsaures Cadmium: $CdSO_4$, krystallisirt mit 4 Mol. Krystallwasser leicht und in grossen Krystallen.

Schwefelcadmium: CdS, kommt im Mineralreiche als Greenockit vor, ein sehr seltenes Mineral, welches hexagonale, durchsichtige, diamantglänzende, gelbe bis orangerothe Krystalle bildet, die doppelte Strahlenbrechung zeigen und isomorph mit dem Wurtzit (S. 577) sind. Seine Hauptfundorte sind Bishopton und Kilpatrik in Schottland. Künstlich erhält man Greenockit in hexagonalen Prismen durch Zusammenschmelzen eines Gemenges gleicher Theile von schwefelsaurem Cadmium, Flussspath und Schwefelbaryum. Behandelt man schwefelsaures Zink auf dieselbe Weise, so erhält man Schwefelzink in der Form des Wurtzit. — Durch Fällung einer Cadmiumsalzauflösung mit Schwefelwasserstoff erhält man Schwefelcadmium in Gestalt eines prächtig gelben Niederschlages, der eine sehr haltbare Farbe darstellt und in der Malerei auch Verwendung findet.

Erkennung der Cadmiumsalze. Dieselben sind farblos, zum Theil in Wasser löslich und werden beim Glühen zersetzt; die in Wasser löslichen röthen Lackmus und aus den Auflösungen reducirt Zink metallisches Cadmium. Kaustisches Kali oder Natron fällen daraus Cadmiumhydroxyd, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist (Unterscheidung von Zinksalzen), dagegen löst sich das gefällte Hydroxyd in Ammoniak leicht und vollständig wieder auf. Durch Schwefelwasserstoff wird aus den sauren Lösungen der Cadmiumsalze sehr schön gelbes Schwefelcadmium gefällt, welches in Schwefelammonium und Schwefelalkalien nicht löslich ist und durch dieses Verhalten leicht

Erkennung.

von den ähnlich gefärbten Sulfiden des Arsens, Zinns und Antimons unterschieden werden kann.

Legirungen des Cadmiums.

Legirungen des Cadmiums. Eine Legirung von Cadmium mit Quecksilber hat in der Zahnheilkunde als Masse zum Plombiren der Zähne Anwendung gefunden. Legirungen von 2 Thln. Cadmium, 1 Thl. Blei und 4 Thln. Zinn (Wood'sche Legirung) sind sehr leicht schmelzbar.

IV. Metalle der Aluminiumgruppe.

Aluminium, Indium, Gallium.

Diese Metalle besitzen eine schöne bläulichweisse Farbe und einen Metallglanz, der durch den Einfluss der atmosphärischen Luft keine Veränderung erleidet; von Wasser werden sie weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei Kochhitze angegriffen, von Chlorwasserstoffsäure werden sie unter lebhafter Wasserstoffentwickelung aufgelöst. Mit Sauerstoff bilden sie Sesquioxyde von schwach elektropositivem Charakter. Ihre Sulfate vereinigen sich mit den neutralen schwefelsauren Alkalien zu Doppelsalzen, die in wohl ausgebildeten Octaëdern krystallisiren und 12 Mol. Krystallwasser enthalten. Sie sind durchgehends dreiwerthig.

Aluminium.

Symb. Al. Atomgewicht = 27. Volumgewicht = 2,56. Dreiwerthig.

Eigenschaften.

Das Aluminium ist ein silberweisses Metall mit etwas bläulichem Scheine, hat starken Metallglanz und schönen Klang. Es ist so ductil und hämmerbar, dass es hierin dem Gold und Silber am nächsten steht: es lässt sich zu den feinsten Drähten ausziehen, zu den dünnsten Blechen und Blättern (Blattaluminium) aushämmern und walzen; ein Stück Blattaluminum von 16 Quadratzoll Grösse wiegt nur 0,016 g. Das Aluminium besitzt etwa die Härte des reinen Silbers, lässt sich feilen und wird durch Hämmern elastischer. Sein Volumgewicht = 2,56 wird durch Hämmern auf 2,67 erhöht. Die Elektricität leitet es achtmal besser als Eisen. Es schmilzt in der Rothglühhitze etwas leichter als Silber und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Unsere bisherigen Erfahrungen haben uns gewöhnt zu erwarten, dass Metalle von geringem Volumgewicht sich durch starke, leicht in Thätigkeit tretende Affinitäten auszeichnen. Dies ist aber beim Aluminium nicht der Fall; in compactem Zustande oxydirt es sich an der Luft weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Glühen, ja selbst

im Sauerstoffgase oxydirt es sich dann nur oberflächlich. In der Form von Blattaluminium dagegen verbrennt es beim Erhitzen im Sauerstoffgase mit blendender Lichterscheinung. Auch feiner Aluminiumdraht verbrennt in der Gasflamme. Im compacten Zustande zersetzt es das Wasser selbst nicht bei Glühhitze; im fein vertheilten Zustande, in Form von Pulver oder in Gestalt von Blattaluminium zersetzt es dasselbe bei 100^0, wenngleich sehr langsam. Von verdünnten Säuren wird es nur wenig angegriffen, mit Ausnahme der Chlorwasserstoffsäure, in welcher es sich leicht unter Wasserstoffentwickelung auflöst. Auch in concentrirter Salpetersäure löst es sich allmählich auf. In kaustischen Alkalien ist es leicht unter Wasserstoffentwickelung auflöslich.

Vorkommen. Das Aluminium findet sich als solches in gediegenem Zustande in der Natur nicht, wohl aber sind grosse Mengen im Mineralreiche in Verbindung mit Sauerstoff als sogenannte Thonerde vorhanden.

Vorkommen.

Darstellung. Man erhält das Aluminium durch Zersetzung seiner Chlorverbindung: des Chloraluminiums, durch Kalium oder Natrium in der Glühhitze. Man erhält es auf diese Weise als graues Metallpulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Um es im compacten Zustande darzustellen, schlägt man folgendes Verfahren ein: Man bringt in eine weite Glasröhre Chloraluminium, führt auf mehreren Porcellanschiffchen trockenes Natrium in dieselbe ein, und leitet trockenes Wasserstoffgas durch. Hierauf erwärmt man die Röhre und verstärkt die Hitze bis zur Verflüchtigung des Chloraluminiums, wobei die Dämpfe desselben über das geschmolzene Natrium streichen. Es findet nun die Umsetzung in Chlornatrium und Aluminium alsbald statt. Nach beendigter Zersetzung nimmt man die Porcellanschiffchen aus der Röhre, bringt sie in eine Porcellanröhre und erhitzt sie darin zum starken Rothglühen, während abermals trockenes Wasserstoffgas darüber geleitet wird. Hierbei verflüchtigt sich unzersetztes Chloraluminium und Chloraluminium-Chlornatrium, während das metallische Aluminium als geschmolzener Metallregulus zurückbleibt, den man durch Abwaschen mit Wasser von Chlornatrium befreit. Der Vorgang entspricht der Formelgleichung:

Darstellung.

$$AlCl_3 + 3\,Na = Al + 3\,NaCl.$$

Doch ist diese Methode umständlich und wenig ergiebig; zweckmässiger ist folgende: Man schmilzt ein Gemenge von 2 Thln. Chloraluminium-Chlornatrium, 1 Thl. Kochsalz und 1 Thl. Kryolith zusammen, pulverisirt es nach dem Erkalten und reducirt je 10 Thle. desselben mit je 1 Thl. Natrium in einem hessischen Schmelztiegel, den man in einem Windofen rasch zum Glühen bringt. Auch durch Zusammenschmelzen von Kryolith (Fluoraluminium, Fluornatrium) mit Natrium, dem man als Flussmittel ein Gemenge von Chlornatrium und Chlorkalium zusetzt, sowie durch Reduction von reinem Fluoraluminium

mittelst Natriums, endlich auf elektrolytischem Wege kann man Aluminium darstellen. Es wird gegenwärtig auch fabrikmässig erzeugt.

Verwendung.

Das Aluminium wird zu Schmucksachen, Dosen, Montirungen für Operngläser, Essgeräthen (Löffeln, Gabeln, Bechern) u. dergl. verarbeitet, auch feine Gewichtssätze werden daraus angefertigt. Doch hat es die Hoffnungen, die man anfänglich auf seine Einführung setzte, nicht erfüllt; die daraus gefertigten Gegenstände fanden beim Publicum nur geringe Kauflust. Dies ist auch nicht sehr auffallend, wenn man sich vergegenwärtigt, dass der Werth des Aluminiums nicht durch seine Seltenheit, sondern nur durch die Höhe der Herstellungskosten bedingt wird. — In den Handel kommt es in Gestalt von Barren, Blechen, Drähten und Blattaluminium; es ist aber nicht rein, sondern enthält oft bis zu 6 Proc. Eisen und ausserdem Silicium.

Legirungen des Aluminiums.

Legirungen des Aluminiums. Das Aluminium vereinigt sich, wenngleich ziemlich schwierig, mit verschiedenen Metallen und im Allgemeinen sind diese Legirungen durch Härte und Sprödigkeit ausgezeichnet. Einige davon können krystallisirt erhalten werden. Die Legirung mit Silber ist leicht schmelzbar und man kann sie zum Löthen des Aluminiums verwenden. Legirungen mit Kupfer (Aluminiumbronze) sind durch grosse Härte und Zähigkeit ausgezeichnet. Eine Legirung von 10 Proc. Aluminium und 90 Proc. Kupfer findet zur Herstellung von astronomischen und geodätischen Instrumenten, von Tischgeräthen, Dessertmessern u. s. w. Anwendung. Auch für den Kanonenguss hat man Aluminiumbronze anzuwenden versucht. Ein Aluminiumamalgam ist ebenfalls dargestellt.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Aluminium wurde zuerst von Wöhler 1827 dargestellt, hierauf von ihm 1845 im compacten Zustande erhalten. In grösserem Maassstabe erhielt es 1845 H. Sainte-Claire-Deville; zur gleichen Zeit wurde es von Bunsen auf elektrolytischem Wege abgeschieden. 1855 stellte es H. Rose aus Kryolith dar.

Aluminium und Sauerstoff.

Es ist bis jetzt nur eine einzige Verbindung des Aluminiums mit Sauerstoff bekannt.

Aluminiumoxyd oder Thonerde.

Al_2O_3. Moleculargewicht = 102,8.

Die Thonerde ist bald krystallisirt und bald amorph. Diese Verschiedenheit des Molecularzustandes bedingt auch eine Verschiedenheit ihrer Eigenschaften.

Krystallisirte Thonerde.

Die krystallisirte Thonerde bildet als Mineral und fast rein die unter dem Namen Saphir und Rubin bekannten kostbaren Edelsteine, ferner den Korund und den Smirgel. Die Krystalle gehören dem hexagonalen System an, ihre Kernform ist ein Rhomboëder. — Der Saphir ist meist vollkommen durchsichtig, von starkem Glasglanze, zeigt doppelte Strahlenbrechung und zuweilen sechsstrahligen Lichtschein, besitzt eine bedeutende Härte und meist eine schöne blaue Farbe; manchmal ist er farblos und wasserhell, zuweilen aber besitzt er auch mindere Grade der Pelluciditāt. — Der Rubin ist eine schön roth gefärbte Varietät des Saphirs, während gelb gefärbte Varietäten orientalische Topase, violette orientalische Amethyste genannt werden. — Der Korund oder Diamantspath ist ebenfalls krystallisirte Thonerde. Die Krystalle sind meist rauh, zeigen nur schwachen Glasglanz und sind undurchsichtig bis durchscheinend. Ihre Farbe ist sehr verschieden, aber selten rein.

Saphir, Rubin und Korund können auch auf künstlichem Wege in Krystallen erhalten werden, deren Habitus mit dem der natürlich vorkommenden übereinstimmt. Die Farben der obengenannten Edelsteine sind der Thonerde als solcher nicht eigenthümlich, sondern rühren von geringen Mengen beigemischter Metalloxyde her. Der sogenannte Smirgel ist feinkörniger, unreiner Korund. Die reichsten Smirgelgruben finden sich auf Naxos und bei Smyrna. Die krystallisirte Thonerde ist nächst dem Diamant und dem Bor der härteste Körper. Sie ist nur im Knallgasgebläse schmelzbar und wird weder von Wasser noch von Säuren angegriffen.

Amorphe Thonerde.

Die amorphe Thonerde, wie man sie aus gewissen ihrer Verbindungen abscheiden kann, ist ein weisses, geschmack- und geruchloses Pulver oder heftig geglüht, eine zusammengebackene, sehr harte, am Stahl Funken gebende Masse, welche an der Zunge klebt, Wasser begierig aufsaugt, ohne sich darin zu lösen und sich, wenn sie vorher nicht geglüht war, in manchen Säuren auflöst; einmal geglüht, löst sie sich aber in Säuren nicht mehr auf. Durch Zusammenschmelzen mit ätzenden Alkalien oder mit saurem schwefelsaurem Kali wird die unlösliche Modification wieder löslich. Vor dem Knallgasgebläse schmilzt die Thonerde zu einer farblosen durchsichtigen Kugel, welche beim Erkalten nicht selten krystallinisches Gefüge annimmt und undurchsichtig wird.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält amorphe Thonerde auf künstlichem Wege durch Fällen einer Alaunlösung mit kohlensaurem Ammonium und Glühen des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlages. Noch einfacher gewinnt man sie durch Glühen von Ammoniumalaun. Krystallisirte Thonerde gewinnt man durch heftiges Glühen eines Gemenges von Alaun und schwefelsaurem Kali im Kohlentiegel, wobei sich Schwefelkalium bildet, welches in der Glühhitze die Thonerde auflöst, die sich dann beim Erkalten in Krystallen ausscheidet; die geschmolzene Masse wird mit Königswasser behandelt, welches die Thonerdekrystalle ungelöst

lässt. Auch durch directes Glühen von Thonerde mit Schwefelkalium kann man krystallisirte Thonerde erhalten. Diese künstlich dargestellten Thonerdekrystalle sind farblos. Korund lässt sich auch künstlich darstellen und zwar durch Einwirkung von Borsäure auf Fluoraluminium in sehr hohen Hitzegraden; setzt man dieser Mischung etwas Fluorchrom zu, so erhält man Rubin, bei Zusatz von Kobaltoxyd und einer sehr geringen Menge von Fluorchrom werden Saphire erhalten. Es sind noch andere Darstellungsmethoden bekannt.

Die natürlich vorkommenden Varietäten der krystallisirten Thonerde finden eine mannigfache Anwendung. Rubin, Saphir und verwandte Varietäten sind sehr geschätzte Edelsteine; der Korund wird wegen seiner Härte zu Zapfenlagern für Uhren verwendet; der Smirgel bildet aus demselben Grunde ein vorzügliches Schleif- und Polirmaterial für harte Steine, Glas und Metall.

Aluminiumhydroxyd. Thonerdehydrat.

$$Al(OH)_3 \qquad \overset{III}{Al}\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$$

Empirische Formel. Rationelle Formel.

Moleculargewicht = 78,4.

Eigenschaften.

Durch Fällung eines Aluminiumsalzes mit Ammoniak erhalten, bildet es eine gallertartige, durchscheinende Masse, die beim Trocknen sehr schwindet und dann eine dem Gummi sehr ähnliche Substanz darstellt, die sich in Säuren leicht auflöst, damit Salze erzeugend. In Wasser ist es unter gewöhnlichen Bedingungen unlöslich, löst sich aber in kaustischer Kali- und Natronlauge in bedeutender Menge auf, indem es sich mit diesen Metalloxyden zu sogenannten Aluminaten vereinigt, in welchen es die Rolle der Säure spielt (s. S. 467). Das Aluminiumhydroxyd ist demnach ein solches, das gegen starke Säuren basisch oder elektropositiv, gegen starke Basen aber wie eine Säure oder elektronegativ sich verhält. In Ammoniak ist es nicht löslich, dagegen löst es sich in Chloraluminium und essigsaurer Thonerde. Werden diese Lösungen der Dialyse unterworfen, so dialysirt Chloraluminium oder essigsaure Thonerde durch das Pergamentpapier und Thonerdehydrat bleibt in Wasser gelöst in dem Dialysator zurück (lösliche Thonerde). Die so gelöste Thonerde erstarrt aber sehr bald von selbst zu einer Gallerte und wird durch die verschiedensten Einwirkungen unlöslich.

Für organische Farbstoffe hat das Thonerdehydrat eine eigenthümliche Anziehungskraft, so dass es einerseits zum Entfärben gefärbter organischer Flüssigkeiten und andererseits zur Darstellung von dauerhaft gefärbten Geweben und von sogenannten Lackfarben angewendet

wird. Gewisse Thonerdesalze (insbesondere essigsaure Thonerde) zersetzen sich nämlich in der Hitze, indem sich das Thonerdehydrat in unlöslichem Zustande ausscheidet. Werden nun Gewebe mit den Lösungen solcher Thonerdesalze imprägnirt (gebeizt) und dann in die heisse Farbebrühe gebracht, so findet die Ausscheidung des Thonerdehydrats auf der Faser des Gewebes statt, zugleich aber wird Farbstoff aus der Lösung mit niedergerissen und unter Vermittelung des Thonerdehydrats auf der Faser fixirt. — Thonerdehydrat findet sich im Mineralreiche als Hydrargillit. Bei vorsichtigem Erhitzen desselben tritt aus 2 Mol. dieser Verbindung 1 Mol. Wasser aus und es bildet sich ein Thonerdehydrat von der Zusammensetzung: Al_2O_3, H_2O; eine Verbindung der Art kommt im Mineralreiche unter dem Namen Diaspor vor. Der Bauxit ist unreines, eisenhaltiges Aluminiumhydroxyd.

Aluminate. Die Verbindungen der Thonerde mit starken Basen, in welchen dieselbe als elektronegative Verbindung fungirt, bezeichnen wir als Aluminate. Schematisch aufgefasst und auf die Theorie der Hydroxysäuren bezogen, liesse sich erwarten, dass die Zusammensetzung dieser Aluminate durch die allgemeine rationelle Formel: $\overset{MO}{\underset{MO}{MO}}\overset{\prime\prime\prime}{Al}$, worin M ein einwerthiges elektropositives Metall bedeutet, ausgedrückt werde. Diese Erwartung trifft aber in Wirklichkeit nicht zu; so entspricht die Zusammensetzung des Kaliumaluminats der empirischen Formel: $KAlO_2$ und dieser entspricht die Zusammensetzung des Natriumaluminats: $NaAlO_2$. Ohne die aus der Theorie stammende Voreingenommenheit betrachtet, erscheint es als zweckmässiger und einfacher, diese Verbindungen als aus Oxyd und Thonerde bestehend aufzufassen, also: K_2O, Al_2O_3 und Na_2O, Al_2O_3. Beide Verbindungen bilden sich beim Auflösen des gewöhnlichen Thonerdehydrats in Kali- oder Natronlauge und können aus dieser Lösung durch vorsichtiges Verdunsten oder Versetzen mit Alkohol erhalten werden. Sie sind aber ausserordentlich leicht zersetzbar.

Aehnliche Verbindungen kommen im Mineralreiche vor; die bekanntesten sind:

Spinell . . . $MgAl_2O_4 = MgO, Al_2O_3$,
Pleonast . . . $FeAl_2O_4 = FeO, Al_2O_3$,
Chrysoberyll . $BeAl_2O_4 = BeO, Al_2O_3$,
Gahnit . . . $ZnAl_2O_4 = ZnO, Al_2O_3$.

Diese und noch andere ähnlich zusammengesetzte Verbindungen haben gemeinsam, dass sie in regulären Octaëdern krystallisiren. Der elektropositive Bestandtheil kann ohne Aenderung der Krystallform durch andere isomorphe Metalloxyde ersetzt sein; die Thonerde ist theilweise durch Eisenoxyd (Fe_2O_3) vertreten.

Gahnit und Chrysoberyll konnten auch künstlich dargestellt werden. Die rothen und durchsichtigen Varietäten des Spinells liefern einen sehr geschätzten Edelstein.

Aluminium- oder Thonerdesalze.

A. Sauerstoffsalze; die wichtigeren sind folgende:

Aluminiumsulfat.

Schwefelsaure Thonerde. Aluminiumsulfat: $Al_2(SO_4)_3 + 18 H_2O$. $\overset{III}{Al_2} O_6 (\overset{VI}{S} O_2)_3 + 18 H_2O$. Künstlich dargestellt, krystallisirt dieses Salz in dünnen, perlmutterglänzenden, weichen Nadeln und Blättchen, ist luftbeständig, löst sich in Wasser leicht auf, und verliert beim Erhitzen sein Krystallwasser. Diese Verbindung findet sich auch natürlich im Mineralreiche als sogenanntes Haarsalz oder Halotrichit. Eine gleichfalls natürlich vorkommende, aber nur 9 Mol. Krystallwasser enthaltende schwefelsaure Thonerde ist der Aluminit oder Websterit.

Das Aluminiumsulfat wird im Grossen durch Erhitzen von eisenfreiem Thon mit Schwefelsäure fabrikmässig dargestellt. Es wird an Stelle des Alauns verwendet und unter dem Namen „concentrirter Alaun" in den Handel gebracht.

Aluminiumphosphat.

Neutrale phosphorsaure Thonerde. Aluminiumphosphat: $\overset{III}{Al} PO_4 + 4 H_2O$. Eine natürlich vorkommende Verbindung der Art wurde von Hermann untersucht und von ihm als Gibbsit bezeichnet. Die durch Fällung eines Aluminiumsalzes mit phosphorsaurem Natron dargestellte ist ein weisser, gallertiger Niederschlag von nicht immer constanter Zusammensetzung, löslich in Säuren und kaustischem Kali.

Das als Wavellit benannte Mineral enthält neben Aluminiumphosphat etwas Fluoraluminium. Ein weiteres, hierher gehöriges Mineral ist der Kalait, dessen schön gefärbte Varietäten als Türkis oder Turquoise einen vielfach zu Schmuckgegenständen verarbeiteten Edelstein darstellen. Diese drei natürlich vorkommenden Aluminiumphosphate sind basische.

Kieselsaure Thonerde.

Kieselsaure Thonerde ist der wesentliche Bestandtheil einer grossen Menge von Mineralien und Gesteinsarten, des Thons, Lehms, des Porcellans, Steinguts, aller Töpfer- und Thonwaaren, ferner des Ultramarins und des hydraulischen Kalks, bei welchem seine Eigenschaft, unter dem Wasser zu erhärten, von seinem Gehalte an kieselsaurer Thonerde wesentlich abhängig ist (s. S. 542).

Mineralien, welche kieselsaure Thonerde in verschiedenen Sättigungsverhältnissen als wesentlichen oder alleinigen Bestandtheil enthalten, sind: Kollyrit, Chiastolith, Andalusit, Disthen, Allophan und Kaolin.

Der sogenannte Thon ist im Wesentlichen kieselsaure Thonerde, enthält aber meist noch Calcium-, Magnesium- und Eisencarbonat,

ferner andere Mineralien und organische Stoffe beigemengt, wodurch seine Eigenschaften nach dem Vorwalten der einen oder anderen Beimengung wesentlich modificirt werden. Der reinste Thon ist der Kaolin oder die Porcellanerde. Diese ist weiss, weich, zerreiblich, fühlt sich fettig an, und lässt beim Anhauchen den sogenannten Thongeruch wahrnehmen. In Wasser zerfällt der Thon zu einem Teig von verschiedener Zähigkeit, der beim Trocknen schwindet; bei vorsichtigem Glühen verliert er sein Wasser, vermindert sein Volumen und wird zu einer harten, porösen Masse (gebrannter Thon). Der reinste Thon ist im heftigsten Essenfeuer unschmelzbar, wird aber darin weich. Salz- und Salpetersäure haben keine Einwirkung darauf, von Schwefelsäure aber wird er in der Hitze zersetzt, ebenso beim Glühen oder Kochen mit kaustischen Alkalien.

Thonsorten.

Je nach ihrer Reinheit und Anwendung führen die Thone verschiedene Namen, wie: Porcellanthon, Pfeifenthon, Fayencethon, Kapselthon, Töpferthon, Ziegelthon. Die Thonarten, welche mit Wasser einen sehr zähen, knetbaren Teig geben, nennt man fette oder plastische. Alle Thonarten sind Zersetzungsproducte verschiedener Mineralien, besonders des Feldspaths und feldspathhaltiger Gesteine (des Granits, gewisser Porphyre etc.). Der am Ort seiner Entstehung lagernde Thon giebt mit Wasser angerührt zunächst eine nur wenig plastische Masse, wie z. B. der Kaolin; wird er aber vom Wasser fortgerissen und wieder abgelagert, so wird er plastisch. Durch Kneten und Faulenlassen wird die Plasticität des Thons wesentlich befördert; um die Fäulniss einzuleiten, wird der Thon, nachdem er geschlemmt und geknetet worden ist, mit Jauche oder Moorwasser übergossen.

Durch Beimengung fremdartiger Stoffe, insbesondere Kalk und Sand, verliert der Thon seine Plasticität mehr oder weniger und wird dann als mager bezeichnet. Thone, welche sehr viel kohlensauren Kalk enthalten, heissen Mergel. Walkererde, Ockererde, Bolus und Sienische Erde sind gleichfalls den Thonarten beizuzählen. Der hydraulische Kalk ist ein Kalkstein, der 10 bis 20 Proc. Thon enthält.

Thonwaaren.

Die Anwendung der verschiedenen Thonarten ist bekannt; die feinste und reinste Thonart, der Kaolin, bildet das Material zur Herstellung des Porcellans; aus den weniger reinen wird Steingut, Fayence und endlich das gewöhnliche Töpfergeschirr hergestellt. Da der Thon nach dem Brennen porös bleibt und folglich Wasser durchsickern lässt, so werden die daraus gefertigten Gegenstände in der Regel glasirt. Beim Steingut wird die Glasur erzeugt, indem man während des Brennens Kochsalz in den Ofen wirft; bei der hohen Temperatur verdampft das Kochsalz, zersetzt sich in Berührung mit dem Thon und den Wasserdämpfen und erzeugt ein schmelzbares Thonerdenatronsilicat, welches äusserlich die Gefässe überzieht und so glasirt, die gebildete Chlorwasserstoffsäure entweicht. Die gewöhnlichen Töpferwaaren erhalten meist eine Bleiglasur; nachdem sie geformt und lufttrocken geworden sind,

werden sie mit einem feinpulverigen Gemenge von Bleiglanz (Schwefelblei) und Thon gleichmässig bestäubt und hierauf gebrannt. Der Bleiglanz wird beim Brennen durch den Zutritt der Luft oxydirt, es bildet sich Bleioxyd und schweflige Säure, welche entweicht, während das Bleioxyd mit dem Thon zu kieselsaurer Bleioxydthonerde zusammentritt. Es ist darauf zu sehen, dass in der Glasur kein ungebundenes Bleioxyd vorhanden sei (s. unter Blei). Beim Porcellan wird die Glasur entweder durch Feldspath oder durch ein Gemenge von Kaolin, Quarzsand, Kalk und Porcellanscherben erzeugt. Die geformten und getrockneten Porcellangegenstände werden zuerst schwach gebrannt (verglüht) und dann wird entweder das aus genannten Materialien bestehende feine Pulver äusserlich aufgestäubt, oder die verglühten Gegenstände werden in Wasser getaucht, worin das feine Pulver suspendirt ist. In Folge der Porosität des Gefässes wird Wasser aufgesaugt, das Glasurmehl überzieht als dünne Schicht die Oberfläche der Porcellangegenstände und durchdringt sie zum Theil. Hierauf werden diese nochmals und zwar stärker gebrannt, wodurch der Feldspath schmilzt und als Glasur die Gegenstände gleichmässig überzieht. — Biscuit heisst man das poröse, nicht glasirte Porcellan.

Lasurstein.

Der Lasurstein (*Lapis Lazuli*) enthält als Hauptbestandtheil ebenfalls kieselsaure Thonerde, ausserdem aber Natron, Kalk und Schwefel; letzterer ist zum Theil als Sulfat, zum Theil als Schwefelmetall enthalten und in diesem sucht man die Ursache der blauen Färbung. Für diese Meinung spricht der Umstand, dass, wenn man das gepulverte Mineral, das Ultramarin, mit Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt, die blaue Farbe unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Schwefel sehr rasch zerstört wird. Der feingepulverte und geschlämmte Lasurstein lieferte früher das natürliche Ultramarin, welches wegen seiner Schönheit und Seltenheit so zu sagen mit Gold aufgewogen wurde. 1828 entdeckten Guimet in Frankreich und C. G. Gmelin in Deutschland die künstliche Darstellung des Ultramarins und gegenwärtig wird Ultramarin in grossen Massen und schönster Farbe fabrikmässig zu einem verhältnissmässig äusserst niederen Preise hergestellt. Es kommen zwei Hauptsorten im Handel vor: eine blaue und eine grüne, welche wieder in zahlreiche Untersorten nach ihren Farbabstufungen unterschieden werden. Den grünen Ultramarin gewinnt man durch Erhitzen von Thon mit schwefelsaurem Natron und Kohle, den blauen, indem man den grünen unter Luftzutritt mit Schwefel erhitzt.

Ultramarin.

Ueber die chemische Constitution des Ultramarins gehen die Ansichten sehr aus einander; eine sehr verbreitete Meinung ist, dass in dem blauen Ultramarin der Schwefel als Fünffach-, in dem grünen als Zweifach-Schwefelnatrium enthalten sei.

B. Haloidsalze.

Chloraluminium. **Chloraluminium**: $\overset{III}{Al}Cl_3$ *). Wasserfrei ist es eine gelbliche, durchscheinend krystallinische, an der Luft schwach rauchende Masse, welche sehr flüchtig ist, in kleinen Mengen beim Erhitzen rasch verdampft, in grösserer Menge aber geschmolzen werden kann. Es ist zerfliesslich und löst sich in Wasser unter starker Erhitzung auf. Wird die wässerige Lösung in der Wärme abgedampft, so zersetzt sie sich in Thonerde und Salzsäure. Im luftverdünnten Raume aber der freiwilligen Verdunstung überlassen, setzt die Lösung säulenförmige Krystalle von wasserhaltigem Chloraluminium ab.

Das wasserfreie Chloraluminium wird durch Glühen eines Gemenges von Thonerde und Kohle im Chlorgasstrome erhalten und gegenwärtig zur Gewinnung des Aluminiums im Grossen fabrikmässig dargestellt.

Fluoraluminium. **Fluoraluminium**: $\overset{III}{Al}F_3$, bildet farblose, rhomboëdrische, aber würfelähnlich aussehende und den Flussspathkrystallen oft sehr ähnliche Krystalle. Es ist unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Säuren. Erst in der Weissglühhitze verflüchtigt es sich.

Wasserhaltiges Fluoraluminium erhält man durch Abdampfen einer Auflösung von Aluminiumhydroxyd in wässeriger Flusssäure. Dasselbe ist eine gelbe, durchschimmernde, zähe, dem arabischen Gummi ähnliche Masse, die in Wasser löslich ist und in Lösung Glas angreift. Wasserfrei erhält man es durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Aluminium, durch Behandlung von Thonerde mit wässeriger Flusssäure, Abdampfen und Glühen des Rückstandes, in einer aus Kohle gefertigten Röhre im Wasserstoffgasstrome bis zur Weissgluth, endlich durch Erhitzen eines Gemenges von Thonerde und Flussspathpulver in einem Strome Chlorgas bis zur Weissgluth im Kohlenrohr.

Kennzeichen der Aluminiumsalze. Die löslichen Aluminiumsalze haben einen eigenthümlich süss-säuerlichen, stark zusammenziehenden Geschmack und reagiren sauer. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure. Die in Wasser unlöslichen werden meist von Salzsäure gelöst. In den Lösungen bewirkt kaustisches Kali oder Natron einen im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löslichen und daher wieder verschwindenden Niederschlag von Thonerdehydrat. Durch Ammoniak

*) Die Bestimmung der Dampfdichte des Aluminiumchlorids ergab Zahlen, die zum Moleculargewicht 267,8 und demnach zur Formel Al_2Cl_6 führen. Unter Zugrundelegung dieser letzteren Formel nehmen viele Chemiker das Aluminiumatom in diesen Verbindungen als vierwerthig an, in der Art, dass zwei Atome vierwerthigen Aluminiums je eine Valenz wechselseitig bänden, wo dann die Gruppe Al_2 sechswerthig erscheint: $\begin{matrix}\overset{IV}{Al}\equiv \\ \overset{IV}{Al}\equiv\end{matrix}$. Andere Thatsachen sprechen aber so entschieden für die Dreiwerthigkeit des Aluminiums, dass wir die letztere Anschauung festhalten.

wird Thonerdehydrat aus seinen Salzen um so vollständiger ausgefällt, je reicher die Lösungen an Ammonsalzen sind (Unterschied von Magnesia). Durch Schwefelammonium wird gleichfalls ein Niederschlag erzeugt, der aber nicht aus Schwefelaluminium, sondern aus Thonerdehydrat besteht. Nach dem Befeuchten mit wenig salpetersaurem Kobalt geben sie beim Erhitzen vor dem Löthrohre eine charakteristische schön blaue umgeschmolzene Masse. Mit Kohlensäure geht die Thonerde keine Verbindung ein. Die Aluminiumsalze sind durch die Neigung ausgezeichnet, Doppelsalze zu bilden. — Sie gehören zu den verbreitetsten Stoffen auf unserem Planeten, und finden sich in ausserordentlich zahlreichen Mineralien und Gesteinsarten; insbesondere gilt dies von den Verbindungen der Thonerde mit Kieselsäure. Im Pflanzenreiche dagegen finden sich nur zuweilen geringe Spuren von Aluminiumsalzen, im Thierreiche fehlen dieselben fast ganz.

Aluminium- oder Thonerde-Doppelsalze.

Die wichtigsten dieser zahlreichen Verbindungen sind die Alaune und die Thonerde-Doppelsilicate.

Alaun.

Schwefelsaure Kali-Thonerde, Kaliumaluminiumsulfat, Alaun (*Alumen*), $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$, $\left.\begin{matrix}\overset{I}{K}O\\ \overset{III}{Al}O_3\end{matrix}\right.(\overset{VI}{S}O_2)_2 + 12H_2O$. Dieses sehr wichtige und in der Technik vielfach angewendete Aluminiumdoppelsalz krystallisirt in farblosen durchsichtigen, regulären, wohlausgebildeten, zuweilen sehr grossen Octaëdern, es besitzt einen säuerlich adstringirenden Geschmack, ist schwer löslich in kaltem, dagegen leicht löslich in heissem Wasser. Beim Erwärmen schmilzt es in seinem Krystallwasser, verliert dieses und verwandelt sich in eine schwammige weisse, undurchsichtige, in Wasser nur sehr langsam wieder lösliche Masse (*Alumen ustum*). Durch starkes Glühen wird der Alaun zersetzt. Mit Kohle gemengt und geglüht, hinterlässt er ein feinvertheiltes Gemenge von Thonerde, Schwefelkalium und Kohle, welches einen Pyrophor darstellt, indem es an feuchter Luft sich von selbst entzündet.

Wird eine Alaunlösung so lange mit kohlensaurem Kali versetzt, als sich der anfänglich entstehende Niederschlag wieder auflöst, und dann die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt der Alaun in Würfeln als sogenannter kubischer Alaun.

Anwendung.

Der Alaun findet in der Technik eine ausgedehnte Anwendung, insbesondere in der Färberei und Weissgerberei, zum Unlöslichmachen des Leimes in der Papierfabrikation, zum Härten des Gypses u. s. w. In der Heilkunde findet er innerlich als adstringirendes Mittel, bei Blutungen der Lunge, des Darmcanals, bei atonischen Diarrhöen zuweilen Anwendung; häufiger ist der äusserliche Gebrauch zu Gurgel-

wässern und Injectionen bei Blutungen, Geschwüren, Entzündungen etc. Der gebrannte Alaun dient als schwach ätzendes Streupulver.

Darstellung.

Man erhält den Alaun als Krystallpulver beim Vermischen concentrirter Auflösungen von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Thonerde. Er wird aber gewöhnlich im Grossen auf den sogenannten Alaunwerken gewonnen und zwar je nach der Oertlichkeit und dem am leichtesten zu Gebote stehenden Material:

1. Durch Behandlung von Thon mit concentrirter Schwefelsäure und Zusatz von schwefelsaurem Kali zu der so gebildeten schwefelsauren Thonerde.

2. Aus dem Alaunstein oder Alunit. Der Alunit kann betrachtet werden als bestehend aus 1 Mol. Alaun und 2 Mol. Thonerdehydrat: $KAl(SO_4)_2 + 2\,Al(OH)_3$. Wird derselbe zur schwachen Rothgluth erhitzt, so geht er in eine Verbindung über, aus welcher Wasser den Alaun auszieht, während die von der Schwefelsäure nicht gebundene Alaunerde zum grössten Theile ungelöst zurückbleibt. Ohne vorhergegangene Erhitzung löst das Wasser daraus keinen Alaun auf. Der Alunit findet sich bei Tolfa im ehemaligen Kirchenstaat; der dort dargestellte Alaun kommt deshalb unter dem Namen römischer Alaun in den Handel und ist wegen seiner Güte berühmt.

3. Viel wichtiger, weil ausgedehnter, ist die Darstellung des Alauns aus dem Alaunschiefer. Der Alaunschiefer ist ein mit Braunkohle und Schwefelkies (FeS_2) durchsetzter Thon; wird derselbe geröstet oder auch der freiwilligen Verwitterung überlassen, so wird das darin enthaltene Zweifach-Schwefeleisen zu schwefelsaurem Eisenoxydul und freier Schwefelsäure oxydirt: $FeS_2 + 7\,O + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4$, welche letztere eine entsprechende Menge Thonerde auflöst und so Aluminiumsulfat bildet. Die gerösteten und verwitterten Massen werden mit Wasser ausgelaugt, wodurch die gebildeten Sulfate gelöst werden. Die Laugen werden hierauf durch Eindampfen concentrirt, wobei der Eisenvitriol sich zum Theil als solcher, zum Theil höher oxydirt als basisch schwefelsaures Eisenoxyd (Vitriolschmand) ausscheidet. Da die Güte des Alauns, beziehentlich seine Verwendbarkeit zu Zwecken der Färberei, wesentlich davon abhängt, dass er keine in Wasser löslichen Eisenverbindungen enthält, so ist darauf zu sehen, dass das schwefelsaure Eisen sich möglichst vollständig ausscheide. Ist dieses erreicht, so setzt man der Lauge, wenn man Kalialaun bereiten will, schwefelsaures Kali zu. Da nach Zusatz desselben sich sofort Alaun bildet, welcher in Folge seiner schwereren Löslichkeit sich in Gestalt eines feinen Mehles ausscheidet, so wird diese Phase der Darstellung technisch als Mehlmachen oder auch als Präcipitation bezeichnet. Das erhaltene Alaunmehl wird, um die anhängende Mutterlauge zu entfernen, gewaschen und hierauf durch Umkrystallisation gereinigt.

Thonerde-Doppelsilicate.

Von den Thonerde-Doppelsilicaten wurde die wichtigste Verbindung, der Kalifeldspath oder Orthoklas, schon S. 495 erwähnt. Im

Natronfeldspath oder Albit: $Na_2O, 3SiO_2 + Al_2O_3, 3SiO_2$, ist das Kali durch Natron vertreten. Der Albit krystallisirt im triklinen System.

Kieselsaure Lithium-Thonerde ist der Hauptbestandtheil des Petalits.

Granate.

Die sogenannte Granate sind isomorphe Mischungen einerseits von kieselsaurem Kalk, Eisenoxydul, Manganoxydul und kieselsaurer Magnesia, andererseits von kieselsaurem Aluminium-, Eisen- oder Chromoxyd. Ihre allgemeine empirische Formel ist: $(\overset{II}{R}O)_3, \overset{III}{R}_2O_3, 3SiO_2$, worin $\overset{II}{R}O$ durch Kalk, Magnesia, Eisen- oder Manganoxydul, $\overset{III}{R}_2O_3$ durch Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd vertreten sein kann.

Kryolith.

Fluoraluminium-Fluornatrium, Kryolith: $AlF_3, 3NaF$. Das Fluoraluminium bildet mit anderen Fluormetallen eigenthümliche, zum Theil in Wasser lösliche und krystallisirbare Doppelsalze. Durch Zusammenschmelzen von Fluoraluminium mit Fluornatrium erhält man ein Doppelsalz von der obigen Zusammensetzung, welches in Grönland in beträchtlichen Massen als Mineral vorkommt. Der Kryolith wird in neuerer Zeit vielfach zur Sodafabrikation angewendet. Mit Kalk geglüht, zersetzt er sich nämlich in unlösliches Fluorcalcium und eine Verbindung von Thonerde und Natron. Wird die geglühte Masse mit Wasser ausgelaugt, so löst sich letztere Verbindung auf. Leitet man dann in die Lösung Kohlensäure, so fällt Thonerdehydrat heraus, während Natriumcarbonat gelöst bleibt und durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird. Die Vorgänge werden durch nachstehende Formelgleichungen erläutert:

$$2(AlF_3, 3NaF) + 6CaO = 6CaF_2 + Al_2O_3, 3Na_2O.$$

$$Al_2O_3, 3Na_2O + 3H_2O + 3CO_2 = 2Al(OH)_3 + 3Na_2CO_3.$$

Ein Aluminiumdoppelsalz ist auch der Topas, ein bekannter Edelstein. Er ist eine Verbindung von Fluoraluminium mit kieselsaurer Thonerde und liefert somit das interessante Beispiel der Verbindung eines Haloidsalzes mit einem Sauerstoffsalze.

Isomorphie.

Einfluss dieses Begriffes auf unsere theoretischen Vorstellungen.

Der vorhin beschriebene Kalithonerdealaun ist nicht bloss in technischer, sondern auch in theoretischer Beziehung eine sehr interessante Verbindung. Er besitzt nämlich jene Eigenschaften, welche zu dem Begriffe der Isomorphie führten, in höchst prägnanter Weise, und ist deshalb geeignet, indem man die betreffenden Eigenschaften hervorhebt, das Verständniss für diesen Begriff zu erschliessen.

Wir haben oben erfahren, dass, wenn man eine Auflösung von schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem Kali versetzt, diese beiden

Salze sich zu einem Doppelsalze vereinigen, welches als Alaun bezeichnet wird, ferner, dass dieser Alaun in regulären Octaëdern krystallisirt, welche 12 Mol. Krystallwasser enthalten. Versetzt man nun eine Auflösung von schwefelsaurer Thonerde mit einer Lösung von schwefelsaurem Natrium oder Ammonium, von schwefelsaurem Cäsium oder Rubidium, so erhält man Doppelsalze, welche die gleichen Eigenschaften besitzen, also gleichfalls in Octaëdern krystallisiren und 12 Mol. Krystallwasser enthalten. Stellen wir nun die empirischen Formeln — wir wählen diese, weil sie einfacher sind und die hervorzuhebende Eigenthümlichkeit am raschesten ersehen lassen — unter einander, so beobachten wir, dass diese Alaune auch in ihrer sonstigen Zusammensetzung eine vollkommene Analogie besitzen:

$$\overset{I}{K}\,\overset{II}{Al}(SO_4)_2 + 12\,H_2O = \text{Kaliumalaun},$$
$$\overset{I}{Na}\overset{III}{Al}(SO_4)_2 + 12\,H_2O = \text{Natriumalaun},$$
$$\overset{I}{(H_4)}\,\overset{III}{Al}(SO_4)_2 + 12\,H_2O = \text{Ammoniumalaun},$$
$$\overset{I}{Rb}\overset{III}{Al}(SO_4)_2 + 12\,H_2O = \text{Rubidiumalaun},$$
$$\overset{I}{Cs}\overset{III}{Al}(SO_4)_2 + 12\,H_2O = \text{Cäsiumalaun}.$$

Wendet man ferner an Stelle der schwefelsauren Thonerdelösung eine solche von schwefelsaurem Chromoxyd oder Eisenoxyd oder Manganoxyd an und versetzt diese mit den Lösungen der vorhin genannten Sulfate, so entsteht eine zweite Reihe von Alaunen, die in ihren Eigenschaften gleichfalls grosse Aehnlichkeiten aufweisen, insbesondere ebenfalls in Octaëdern krystallisiren und 12 Mol. Wasser enthalten. Die Analogie in ihrer Zusammensetzung tritt auch hier am besten hervor, wenn wir die empirischen Formeln dieser Alaune unter einander setzen:

$$\overset{I}{K}\overset{III}{Al}(SO_4)_2 + 12\,H_2O = \text{Thonerdealaun},$$
$$\overset{I}{K}\overset{III}{Fe}(SO_4)_2 + 12\,H_2O = \text{Eisenalaun},$$
$$\overset{I}{K}\overset{III}{Cr}(SO_4)_2 + 12\,H_2O = \text{Chromalaun},$$
$$\overset{I}{K}\overset{III}{Mn}(SO_4)_2 + 12\,H_2O = \text{Manganalaun}.$$

Daraus ergiebt sich nun Folgendes: wird in dem Kalithonerdealaun 1) das schwefelsaure Kalium durch schwefelsaures Natrium, Ammonium, Rubidium oder Cäsium, 2) das schwefelsaure Aluminium ($\overset{III}{Al}$) durch schwefelsaures Eisen ($\overset{III}{Fe}$), Chrom ($\overset{III}{Cr}$) oder Mangan ($\overset{III}{Mn}$) ersetzt, so entstehen Verbindungen, welche vollkommen gleiche Krystallformen besitzen und auch in ihren übrigen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit aufweisen. Vermischt man Lösungen dieser verschiedenen Alaune, so krystallisiren gemischte Alaune heraus, in welchen die Thonerde theilweise durch Chrom- oder Manganoxyd, das Kali durch Natron oder Ammonium u. s. w. ersetzt sein kann. Ebenso kann man z. B. einen bereits krystallisirten Kalithonerdealaun in die Lösung eines Chrom-

oder Manganalauns einlegen, und er wird bei sorgfältiger Behandlung fortfahren, seine Masse durch Auflagerung von Chromalauntheilchen etc. zu vergrössern, gerade wie wenn er in seiner ursprünglichen Lösung geblieben wäre. Verbindungen nun, die sich in der beschriebenen Weise verhalten, also sich gegenseitig vertreten können, ohne dass die ursprüngliche Krystallform eine Abänderung erleidet, heissen wir isomorph.

Formulirung des Isomorphiebegriffes. a) Descriptive.

Die Beispiele für die Isomorphie sind sehr zahlreich. Auch die S. 592 erwähnten Granate gehören zu den isomorphen Verbindungen. Denken wir uns $(\overset{II}{R}O)_3$ durch Kalk, Magnesia, Eisen- oder Manganoxydul, $\overset{III}{R}_2O_3$ durch Thonerde, Eisen- oder Manganoxyd ersetzt, so entstehen folgende Grundverbindungen, welche nach ihrem dreiwerthigen Elemente genannt sind:

I. Thongranate:	II. Eisengranate:	III. Chromgranate:
$(CaO)_3Al_2O_3(SiO_2)_3$	$(CaO)_3Fe_2O_3(SiO_2)_3$	$(CaO)_3Cr_2O_3(SiO_2)_3$
$(MgO)_3Al_2O_3(SiO_2)_3$	$(MgO)_3Fe_2O_3(SiO_2)_3$	$(MgO)_3Cr_2O_3(SiO_2)_3$
$(FeO)_3Al_2O_3(SiO_2)_3$	$(FeO)_3Fe_2O_3(SiO_2)_3$	$(FeO)_3Cr_2O_3(SiO_2)_3$
$(MnO)_3Al_2O_3(SiO_2)_3$	$(MnO)_3Fe_2O_3(SiO_2)_3$	$(MnO)_3Cr_2O_3(SiO_2)_3$.

Andere Beispiele von Isomorphie haben wir am kohlensauren Kalk, Zinkoxyd und kohlensaurer Magnesia (s. S. 567) kennen gelernt, ferner an der schwefelsauren Magnesia und dem schwefelsauren Zinkoxyd, dem unter Umständen sich auch das schwefelsaure Nickeloxydul (s. dieses) anschliesst. Weitere Beispiele werden uns die Gruppe der Pyromorphite, der Tantalite, Columbite u. s. w. darbieten.

Den Begriff der Isomorphie haben wir bis jetzt rein descriptiv erfasst: d. h. wir haben in die Begriffsbestimmung nur die Thatsache aufgenommen, dass Verbindungen existiren, welche sich gegenseitig vertreten, ohne dass die Form der Krystalle eine Abänderung erleidet. Dieser Formulirung liegt weder ein Schluss, der über die gegebenen Thatsachen hinausginge, noch eine Hypothese, die durch Thatsachen allein gar nicht begründet werden könnte, zu Grunde. Aber schon in dieser Formulirung hat sich uns jener Begriff als sehr hülfreich und werthvoll erwiesen; denn er befähigte uns, ungleichartige Verbindungen unter gleichartigen Gesichtspunkten aufzufassen.

Nun ist man aber noch viel weiter gegangen; man hat jenem Begriff auch eine deductive Fassung verliehen und in dieser Form ist er auf die Entwickelung unserer theoretischen Vorstellungen vom allergrössten Einflusse gewesen. Zu dieser deductiven Fassung gelangte man, indem man die Isomorphie als Wirkung ansah und für diese Wirkung die Ursache suchte. Diese Ursache fand Mitscherlich, der scharfsinnige Entdecker des Isomorphismus, indem er auf den Dalton'schen Atombegriff zurückging und von ihm aus den Isomorphiebegriff ableitete oder erklärte. Mitscherlich deducirte ungefähr also: Dass

gewisse Verbindungen isomorph sind, kommt einfach daher, dass diese Verbindungen eine gleiche Anzahl von Atomen besitzen, welche eine vollkommen analoge Function haben; oder kürzer ausgedrückt: die Ursache des Isomorphismus von Verbindungen liegt in der gleichartigen atomistischen Constitution dieser Verbindungen.

Durch diese Formulirung wurde ein Deductivbegriff von der weittragendsten Bedeutung gewonnen; denn von Mitscherlich ab genügte die Thatsache, dass Verbindungen isomorph sind, um daraus zu schliessen, dass ihnen eine gleiche atomistische Constitution zukomme und in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle hat sich dieser Schluss als zutreffend erwiesen. Es ist Berzelius gewesen, der in dieser deductiven Fassung des Isomorphiebegriffes ein Mittel erkannte, welches gestattete, die Bestimmung der Atom- und Moleculargewichte nach einer festen Regel vorzunehmen. Um aber den Einfluss, den die Einführung dieses Begriffes auf die Entwickelung unserer theoretischen Vorstellungen übte, ermessen und zugleich, um die That des grossen systematischen Denkers nach ihrer wahren Bedeutung würdigen zu können, müssen wir unsere Blicke auf den Standpunkt richten, auf welchem sich unsere Wissenschaft im zweiten Jahrzehnt unseres Jahrhunderts befand.

Dass durch die Vorstellung von Atomen, die bei den chemischen Vereinigungen beobachteten Regelmässigkeiten ihre einfachste Deutung fanden, dies hatte Dalton bewiesen. Die Aufstellung und erste Begründung der Atomtheorie bildete den Brennpunkt der Forscherthätigkeit Dalton's. Aber wie die wahren Atomgewichte, ferner wie die Anzahl, in welcher die Atome zu Verbindungen sich vereinigten, zu ermitteln seien, darüber hatte Dalton nur sehr allgemein gehaltene Regeln gegeben, welche der Willkür noch gar grossen Spielraum liessen. Dazu kam noch, dass die von Dalton experimentell ermittelten Daten sich nicht gerade durch grosse Genauigkeit auszeichneten. Mit Rücksicht darauf konnte Berzelius sagen: „Als ich Dalton's Zahlen mit denjenigen verglich, die aus den schon von mir aufgestellten Analysen abgeleitet werden konnten, zeigte sich eine zu grosse Abweichung, um als Beobachtungsfehler übersehen werden zu können. Ich überzeugte mich bald durch neue Versuche, dass Dalton's Zahlen die Genauigkeit fehlte, die für die praktische Anwendung seiner Theorie erforderlich war. Ich erkannte nun, dass, wenn das aufgegangene Licht sich über die ganze Wissenschaft verbreiten sollte, zuerst die Atomgewichte einer möglichst grossen Anzahl von Grundstoffen und vor Allem der am gewöhnlichsten vorkommenden mit möglichster Genauigkeit und dabei die Verhältnisse ausgemittelt werden müssten, nach denen zusammengesetzte Atome sich unter einander verbinden, wie z. B. in den Salzen, mit deren Analysen ich schon seit einiger Zeit beschäftigt war. Ohne eine solche Arbeit konnte auf diese Morgenröthe kein Tag folgen. Es war dies also damals der wichtigste Gegenstand der chemischen Forschung und ich widmete mich ihm in rastloser Arbeit."

Berzelius stellte zunächst die Regeln auf, nach welchen die atomistische Zusammensetzung der Oxyde angenommen werden sollte. Es lässt sich, sagte er, vermuthen, dass Oxyde, welche eine gleiche Menge Sauerstoffatome enthalten, wenigstens einige allgemeinere Eigenschaften mit einander gemein haben dürften, wodurch sie sich von denjenigen unterscheiden, welche mehr oder weniger davon enthalten, und die, wenn alle anderen Thatsachen fehlen, uns wenigstens mit einiger Wahrscheinlichkeit ihr allgemeines Verhalten errathen lassen. Da wir Gründe für die Vermuthung haben, dass diejenigen Oxyde, welche die schwächsten Verwandtschaften äussern, nur 1 Atom Sauerstoff enthalten, so stellt sich eine ganze Reihe von ausgezeichneten Salzbasen dar, in welchen die Anzahl der Sauerstoffatome doppelt so gross als in den vorhergehenden sein muss. Diese besitzen die stärksten Verwandtschaften und es ist deshalb überhaupt wahrscheinlich, dass alle stärkeren Salzbasen zwei Atome Sauerstoff enthalten. Diejenigen Basen hingegen, welche drei Atome Sauerstoff enthalten, sind schwächer, und manche von ihnen können dann und wann gegen gewisse elektropositive Oxyde sogar elektronegativ werden.

Bezüglich der Salze fand Berzelius: „Wenn elektronegative Oxyde mit elektropositiven sich vereinigen, so ist in ihren neutralen Vereinigungen der Sauerstoff der ersteren ein Multiplum in ganzen Zahlen von dem Sauerstoff der letzteren, und es trifft mit höchst wenig Ausnahmen ein, dass jenes Multiplum genau die Zahl ist, welche die auf anderen Wegen gefundene Anzahl der Sauerstoffatome des elektronegativen Oxydes ausdrückt." Diesen Bestimmungen gemäss legte Berzelius im Jahre 1820 folgenden Verbindungen folgende Formeln bei:

Kupferoxydul:	$Cu\,O$,	Silberoxyd:	$Ag\,O_2$,
Kupferoxyd:	$Cu\,O_2$,	Eisenoxydul:	$Fe\,O_2$,
Kaliumoxyd:	$K\,O_2$,	Eisenoxyd:	$Fe\,O_3$,
Natriumoxyd:	$Na\,O_2$,	Chromoxyd:	$Cr\,O_3$,
Calciumoxyd:	$Ca\,O_2$.	Thonerde:	$Al\,O_3$.

Da in den chromsauren Salzen der Sauerstoff der Säure das Dreifache betrug von dem Sauerstoffgehalt der Basis, so musste der Chromsäure die Formel $Cr\,O_6$ beigelegt werden. Indem nun Berzelius das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 100 setzte, erhielt er auf Grund seiner Analysen und der obigen Bestimmungen für folgende Elemente die in der zweiten Reihe stehenden Atomgewichte, die auf Wasserstoff = 1 bezogen die Atomgewichte der dritten Reihe ergeben:

Tab. I. Berzelius' Atomgewichte von 1820:

Elemente	a) Sauerstoff = 100	b) Wasserstoff = 1
Sauerstoff	100	16,0
Wasserstoff	6,2177	1
Kupfer	791,39	127,29
Kalium	979,83	157,92
Natrium	581,84	95,19
Calcium	512,06	82,36
Silber	2703,21	434,809
Eisen	678,43	109,18
Chrom	703,64	113,18
Aluminium	342,33	55,06

Nun entdeckte Mitscherlich die Isomorphie. Diese Entdeckung berechtigte Berzelius zu folgenden Deductionen: „Wir kennen", sagte er, „vom Aluminium bis jetzt nur ein Oxyd, die Thonerde. Vor der Entdeckung der Isomorphie hatte man wohl aus den Verhältnissen, in welchen sich dieses Oxyd mit elektronegativen Oxyden verbindet, geschlossen, dass es drei Atome Sauerstoff enthalte. Aber nun fand Mitscherlich, dass die Thonerde mit dem Eisenoxyd und Manganoxyd, von welchen man durch die Oxygen-Multipla ihrer Oxydationsreihen weiss, dass sie drei Atome Oxygen enthalten, isomorph sei und erwies damit von einer anderen Seite her, dass dieselbe gleichfalls drei Atome Sauerstoff enthalten müsse. Ebenso fand gleichfalls Mitscherlich, dass das Kupferoxyd, Eisenoxydul, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Zinkoxyd, Magnesiumoxyd und Calciumoxyd unter sich isomorph seien; dass aber wiederum durch eine andere Grundform, welche das Calciumoxyd bei seiner Verbindung mit der Kohlensäure annimmt und mit den kohlensauren Verbindungen des Baryum-, Strontium- und Bleioxyds gemein hat, auch diese drei Oxyde, als den übrigen isomorph erkannt werden, so zwar, dass wenn die Anzahl der Atome nur in einem einzigen dieser Oxyde bestimmt werden kann, sie zugleich auch für die übrigen gefunden ist."

Um nun diesen Folgerungen zu entsprechen, nahm Berzelius eine durchgreifende Veränderung seiner Atom- und Moleculargewichte vor; er stützte sich hierbei nicht bloss auf neuerdings durchgeführte und besser gelungene Analysen, sondern er führte eine ganz neue Ordnung zur Beurtheilung der atomistischen Zusammensetzung ein: er bestimmte, dass die verschiedenen Oxydationsstufen durch folgendes Schema ausgedrückt würden: $2R + O$, $R + O$, $2R + 3O$, $2R + 5O$, $R + 3O$.

Dieses Schema vertrug sich nämlich allein mit den aus dem Isomorphiebegriff fliessenden Folgerungen. Wenden wir es auf die vorhin vorgeführten Verbindungen an, so erhielten diese nun folgende Formeln:

Kupferoxydul:	Cu_2O	Eisenoxydul:	$Fe\ O$
Kupferoxyd:	$Cu\ O$	Eisenoxyd:	Fe_2O_3
Kaliumoxyd:	$K\ O$	Chromoxyd:	Cr_2O_3
Natriumoxyd:	$Na\ O$	Aluminiumoxyd:	Al_2O_3
Calciumoxyd:	$Ca\ O$	Chromsäure:	$Cr\ O_3$
Silberoxyd:	$Ag\ O$		

Wir stellen nun in einer weiteren Tabelle die aus diesen Bestimmungen sich ergebenden Atomgewichte zusammen, fügen aber eine vierte Spalte bei, welche unsere heutigen Atomgewichte enthält.

Tabelle II.

Elemente	Atomgewichte: 1. Berzelius'sche von 1826		Atomgewichte: 2. Heutige
	a. Sauerstoff = 100	b. Wasserstoff = 1	Wasserstoff = 1
Sauerstoff . . .	100	16	16
Wasserstoff . .	6,2177	1	1
Kupfer	395,70	63,41	63,5
Kalium	489,91	78,51	39,0
Natrium	290,89	46,62	23,0
Calcium	256,01	41,03	40,0
Silber	2703,21	216,61	108,0
Eisen	339,21	54,36	56,0
Chrom	351,82	56,38	52,5
Aluminium . .	171,16	27,43	27,5

Vergleichen wir nun zunächst die Berzelius'schen Atomgewichte von 1820 (Tab. I, S. 597) mit denen von 1826 und sehen wir von kleinen Unterschieden ab, die eine Folge genauerer Analysen, nicht eine Folge des neuen Schemas sind, so finden wir, dass nur die Maasselemente Sauerstoff und Wasserstoff ihre Atomgewichte behielten, während das aller übrigen auf die Hälfte herabgesetzt wurde. Vergleichen wir schliesslich die Berzelius'schen Atomgewichte von 1826, bezogen auf Wasserstoff = 1, Spalte 3, mit unseren heutigen auch auf Wasserstoff bezogenen, Spalte 4, wobei wir ebenfalls Unterschiede, die nur eine Folge der Verfeinerung unserer analytischen Methoden sind, unberücksichtigt lassen, so finden wir, dass die für Sauerstoff, Wasserstoff, Kupfer, Calcium,

Eisen, Chrom und Aluminium durchaus mit einander übereinstimmen. Hätten wir nun auf diese Weise sämmtliche Berzelius'sche Atomgewichte von 1826 mit unseren heutigen verglichen, so würden wir bei der überwiegenden Mehrzahl eine ähnliche Uebereinstimmung gefunden haben, mit Ausnahme des Kaliums, Natriums und Silbers, deren Atomgewichte Berzelius noch einmal so gross angesetzt hatte, ferner des Bors, Berylliums, Siliciums, des Vanads und des Zirkons. Soweit es sich um die Metalle der Alkalien handelt, werden wir den Grund der Nichtübereinstimmung in dem nächsten Capitel erfahren. Was die übrigen genannten Elemente betrifft, so muss auf eine nähere Erörterung Verzicht geleistet werden, da damit die Grenzen, welche einem Lehrbuche gesteckt sind, überschritten würden.

Beziehungen der specifischen Wärme zu den Atomgewichten.

Sowie die verschiedenen Körper in ihrem Vermögen, die Wärme zu leiten und fortzupflanzen oder abzugeben, sehr grosse Verschiedenheiten zeigen, so bedürfen sie auch, um auf gleiche Temperaturhöhen gebracht zu werden, natürlich ein gleiches Gewicht derselben vorausgesetzt, sehr verschiedener Wärmemengen. Um z. B. 1 kg Wasser von 0° bis auf 100° zu erwärmen, braucht man eine viel grössere Wärmemenge, als diejenige, welche nöthig ist, um 1 kg Quecksilber von 0° auf 100° zu erwärmen.

Die relativen Wärmemengen, welche erfordert werden, um eine bestimmte Gewichtseinheit der Körper (1 kg, 1 g etc.) um 1° oder von 0° auf 100° u. s. w. zu erwärmen, nennt man ihre specifische Wärme oder Wärmecapacität. Gewöhnlich setzt man die specifische Wärme eines Kilogramms Wasser = 1 und versteht demnach als Einheit diejenige Wärme, welche 1 kg Wasser nöthig hat, um von 0° auf 1° erwärmt zu werden. Wenn wir daher sagen, die specifische Wärme des Eisens sei 0,113, so heisst das, wenn 1 kg Wasser, um von 0° auf 1° erwärmt zu werden, eine Wärmemenge = 1 braucht, so ist diese Wärmemenge für 1 kg Eisen nur 0,113. Hieraus folgt die Bedeutung aller ähnlichen Angaben von selbst; z. B. specifische Wärme des Quecksilbers = 0,032, des Schwefels 0,2026 u. s. w.

Vergleicht man nun die Wärmemengen, welche erforderlich sind, um die Gewichtsmengen, welche wir als die Atomgewichte der starren Elemente bezeichnen, um einen Grad oder um eine gegebene Anzahl von Graden zu erwärmen, so ergiebt sich, dass im Allgemeinen ihre specifische Wärme oder Wärmecapacität um so kleiner ist, je grösser ihr Atomgewicht und umgekehrt. Verhält sich dies so, so muss das Product aus dem Atomgewichte und der specifischen Wärme gleich oder wenigstens annähernd gleich sein. Setzt man die Menge Wärme,

welche ein Gewichtstheil Wasser braucht, um auf 1° C. erwärmt zu werden, = 1, so ist die zu gleicher Erwärmung nöthige Wärmemenge:

für einen Gewichtstheil Natrium = 0,2934
" " " Kalium = 0,1655
" " " Silber = 0,0570

Wenn nun ein Gewichtstheil dieser Elemente die angegebenen Mengen Wärme nöthig hat, so ermittelt man die Wärmemengen, welche das Atomgewicht dieser Körper erfordert, um gleich erwärmt zu werden, indem man dieses mit der specifischen Wärme multiplicirt oder durch eine Proportion ausgedrückt, durch folgende Ansätze:

1	:	0,2934	=	23,0	: x;	$x = 6,75$
Natrium		specif. Wärme		Atomgewicht		
1	:	0,1655	=	39,0	: x;	$x = 6,45$
Kalium		specif. Wärme		Atomgewicht		
1	:	0,0570	=	108,0	: x;	$x = 6,16$
Silber		specif. Wärme		Atomgewicht		

Da die specifische Wärme ausdrückt, welche Wärmemengen nöthig sind, um je einen Gewichtstheil einfacher Stoffe auf gleiche Temperaturen zu bringen, so giebt das Product aus specifischer Wärme und den Atomgewichten diejenige Wärmemenge an, welche man braucht, um den Atomgewichten gleiche Wärmegrade zu ertheilen; wir nennen dieses Product deshalb auch Atomwärme. Vergleichen wir die soeben für Natrium, Kalium und Silber berechneten Atomwärmen unter einander, so finden wir, dass sie sich sehr nahe kommen. In der nebenstehenden Tabelle sind für 35 Elemente in Spalte 2 ihre specifischen Wärmen, in Spalte 3 die Atomgewichte und in Spalte 4 das Product aus beiden, die Atomwärmen, zusammengestellt.

Das Product aus Atomgewicht und specifischer Wärme ist demnach bei allen aufgeführten Elementen annähernd = 6 und wir können nun die Beziehungen der specifischen Wärmen zu den Atomgewichten in nachstehendem Satze zusammenfassen:

Die durch die Atomgewichte ausgedrückten Gewichte der starren Elemente bedürfen, um von einer gegebenen Temperatur auf eine andere gebracht zu werden, gleicher Wärmemengen. Die verschiedenen Elemente besitzen daher gleiche Atomwärme.

Nun hat Berzelius (s. S. 598) das Atomgewicht des Kaliums = 78,51, das des Natriums = 46,62, das des Silbers = 216,61 gesetzt. Wird aus diesen Atomgewichten und den dazu gehörigen specifischen Wärmen das Product aus beiden, die Atomwärme, berechnet, so beträgt dieselbe für das Kalium = 12,99, für das Natrium = 13,68, für das Silber = 12,34. Diese Zahlen sind annähernd noch einmal so hoch, als die, welche wir vorhin für die Atomwärme derselben Elemente erhalten haben. Daraus folgt, dass die heute für diese Elemente fest-

Elemente	Specifische Wärme	Atom-gewicht	Atomwärme
Aluminium	0,2143	27,4	5,87
Antimon	0,0508	122	6,19
Arsen	0,0814	75	6,10
Blei	0,0314	207	6,49
Brom (starr)	0,0843	80	6,74
Cadmium	0,0567	112	6,35
Eisen	0,1138	56	6,37
Gold	0,0324	196,7	6,37
Indium	0,0570	113,4	6,46
Jod	0,0541	127	6,87
Iridium	0,0326	198	6,45
Kalium	0,1655	39	6,45
Kobalt	0,1070	59	6,31
Kupfer	0,0952	63,4	6,03
Lithium	0,9408	7	6,59
Magnesium	0,2499	24	6,00
Mangan	0,1217	55	6,69
Molybdän	0,0722	96	6,93
Natrium	0,2934	23	6,74
Nickel	0,1086	58	6,29
Osmium	0,0311	199	6,19
Palladium	0,0593	106,5	6,31
Phosphor	0,1887	31	5,85
Platin	0,0324	197,4	6,39
Quecksilber	0,0320	200	6,40
Rhodium	0,0580	104,4	6,05
Schwefel	0,2026	32	6,48
Selen	0,0762	79,0	6,02
Silber	0,0570	108	6,16
Tellur	0,0474	128	6,06
Thallium	0,0336	204	6,85
Wismuth	0,0308	210	6,46
Wolfram	0,0334	184	6,14
Zink	0,0956	65,0	6,21
Zinn	0,0562	118	6,63

gesetzten Atomgewichte sich in Uebereinstimmung mit dem obigen Gesetze befinden, die von Berzelius aber nicht. Da nun auch die aus der Valenzlehre sich ergebenden Folgerungen auf die jetzt für diese drei Elemente angenommenen Atomgewichte führen, so sprechen für unsere heutigen Annahmen eine grössere Zahl sachlicher Gründe, als für die von Berzelius.

Der Zusammenhang zwischen den Atomgewichten und der specifischen Wärme der Elemente wurde 1819 von Dulong und Petit gemeinschaftlich entdeckt und wird deshalb gewöhnlich als das Gesetz der specifischen Wärme von Dulong und Petit bezeichnet. Von Berzelius wurde das Gesetz gleich anfangs sehr beifällig aufgenommen, insbesondere als er wahrnahm, dass in Anwendung desselben das Atomgewicht der meisten Metalle gleichfalls auf die Hälfte herabgesetzt werden müsse, wie dies ihm schon die aus dem Isomorphiebegriff (s. S. 597) gezogenen Schlüsse wahrscheinlich gemacht hatten. Nur betreffs der Alkalimetalle und des Silbers hielt er den Grundsatz fest, dass ihre Sauerstoffverbindungen als aus 1 Atom Metall und 1 Atom Sauerstoff betrachtet werden müssen, und daher kam es, dass er ihre Atomgewichte noch einmal so hoch ansetzte. Im Uebrigen waren damals noch viele andere Beispiele bekannt, in welchen das Dulong-Petit'sche Gesetz sich als nicht zutreffend erwies. Bei einem Forscher, wie Berzelius, der bei seinen Schlüssen stets die grösste kritische Besonnenheit obwalten liess, folgte dann von selbst, dass er diesem Gesetz nur dann Sitz und Stimme einräumen konnte, wenn andere Argumente nach derselben Richtung hin entschieden. Und auch heute noch ist es nothwendig einzuschärfen, dass dasselbe nur annähernd richtig ist, und dass noch immer Fälle existiren, mit welchen es sich im Widerspruch befindet.

Indium.

Symb. In. Atomgewicht = 113,4. Volumgewicht = 7,42.

Das Indium bildet ein schönes Beispiel von der Anwendung des Isomorphismus und des Gesetzes der Atomwärme auf die Bestimmung der Atomgewichte. Früher wurde es nämlich wegen seiner vielfachen Analogien mit dem Zink und Cadmium als zweiwerthig angenommen und erhielt das Atomgewicht 75,8. Nachdem aber die specifische Wärme dieses Elements bestimmt worden war und sich weiterhin ergeben hatte, dass ein dem Aluminium-Ammonium-Alaun entsprechender Indium-Ammonium-Alaun darstellbar sei, in welchem das Indium das Aluminium vertritt, war die Zweiwerthigkeit des Indiums gegenüber dem Gesetze der Atomwärme und den aus der Isomorphie sich ergebenden Folgerungen nicht länger haltbar. Es war daher das Atomgewicht des Indiums auf 113,4 zu erhöhen und dadurch mit den erwähnten Thatsachen und der dann nothwendigen Annahme der Dreiwerthigkeit in Uebereinstimmung zu bringen.

Die specifische Wärme des Indiums wurde zu 0,057 bestimmt. Diese Zahl aber mit dem Atomgewichte 75,8 multiplicirt, gäbe die ungewöhnliche Atomwärme 4,32, während dieselbe Zahl mit 113,4 multiplicirt, das durchschnittliche Product 6,46 liefert.

Vorkommen und Eigenschaften.

Das Indium ist ein sehr seltenes Metall, welches in gewissen Zinkerzen in sehr geringer Menge vorkommt und von da aus in das metallische Zink übergeht. Das Freiberger Zink enthält etwa 0,05 Proc. davon. Es ist weiss, in der Farbe dem Platin ähnlich, weicher als Blei, sehr dehnbar und färbt auf dem Papiere stark ab. An der Luft behält es seinen Glanz, zur Rothgluth erhitzt, verbrennt es mit violettblauem Lichte und braunem Rauche zu Oxyd, welches die Wände des Gefässes oder die Kohle gelb beschlägt. Es schmilzt bei 176⁰ und ist weniger flüchtig wie Cadmium und Zink. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst es sich langsam unter Wasserstoffentwickelung auf, in Salpetersäure ist es leicht unter Entwickelung von Stickoxyd löslich.

Von seinen Verbindungen kennt man:

Indiumoxyd: In_2O_3. Es ist ein hellgelbes, unschmelzbares, beim Glühen sich rothbraun färbendes Pulver. Wird es im Wasserstoffstrome erhitzt, so verwandelt es sich in

Indiumoxydul: InO, ein schwarzes lockeres Pulver, das mit Luft in Berührung gebracht, erglüht und wieder in Oxyd übergeht.

Indiumoxydhydrat. Indiumhydroxyd: $\overset{III}{In}(OH_3)$. Es wird aus Indiumsalzlösungen durch Ammoniak als ein gallertartiger, weisser, der Thonerde ähnlicher Niederschlag gefällt, der im überschüssigen Ammoniak unlöslich, in Kali- und Natronlauge aber löslich ist; mit Säuren verbindet es sich leicht zu Indiumsalzen. Von diesen erwähnen wir:

Salpetersaures Indiumoxyd. Indiumnitrat: $In(NO_3)_3$. $\overset{III}{In}O_3(\overset{V}{N}O_2)_3$. Es krystallisirt in weissen, zerfliesslichen Krystallen, die auf 2 Mol. des Salzes 9 Mol. Krystallwasser enthalten.

Schwefelsaures Indiumoxyd. Indiumsulfat: $In_2(SO_4)_3$. $\overset{III}{In_2}O_6(\overset{VI}{S}O_2)_3$; es hinterbleibt beim Abdampfen der Lösung von Indium in Schwefelsäure als weisse amorphe Masse.

Indium-Ammonium-Alaun: $\overset{III}{In}(H_4\overset{I}{N})(SO_4)_2 + 12H_2O$. $\overset{III}{In}O_3(SO_2)_2 + 12H_2O$; bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Octaëder. Bei + 36⁰ schmilzt er in seinem Krystallwasser und scheidet sich dann bei dieser Temperatur mit 4 Mol. Krystallwasser ab.

Indiumchlorid: $\overset{III}{In}Cl_3$, wird, analog dem Aluminiumchlorid, durch Einwirkung von Chlorgas auf ein glühendes Gemenge von Indiumoxyd und Kohle, oder auch auf Indium erhalten. Es bildet weisse, glänzende, an feuchter Luft zerfliessliche Blättchen, welche unzersetzt sublimirbar sind

Indiumsulfid: In_2S_3, entsteht durch Glühen der beiden Elemente oder durch Fällung neutraler Indiumsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff. Es ist eine braune oder gelbe amorphe Masse.

Das Metall und seine Salze geben im Spectralapparate zwei charakteristische Linien, von welchen die α-Linie tief indigoblau, die β-Linie schwächer und violett erscheint. Dieses Verhalten hat zur Entdeckung des Metalls durch Reich und Richter 1863 geführt.

Gallium.

Symb. Ga. Atomgewicht = 69,8. Volumgewicht 5,93.

Vorkommen.

Das Gallium ist ein äusserst seltenes Metall, welches bis jetzt nur in einigen Zinkblenden aufgefunden wurde. Entdeckt wurde es von Lecoq de Boisbaudran im August 1875 und zwar zunächst in einer Zinkblende von Pierre-fitte (Pyrenäen), später dann auch in einer gelben durchsichtigen Blende von Asturien und in einer schwarzen von Bensberg; die Blenden von Jowey Consols Mine enthalten das meiste Gallium.

Eigenschaften.

Es ist ein bläulichweisses, wenig dehnbares Metall, welches auf Papier abfärbt, seinen Glanz an der Luft behält und auch durch kochendes Wasser nicht verändert wird. In Kalilauge und verdünnter Salzsäure ist es leicht unter Wasserstoffentwickelung auflöslich, von Salpetersäure wird es in der Kälte nicht merkbar, in der Wärme nur langsam unter Entwickelung rother Dämpfe angegriffen. In saurer Lösung wird es von Zink und Cadmium nicht gefällt; ist jedoch die Lösung so weit neutralisirt, dass eine Abscheidung von basischem Zinksalz erfolgt, so enthält der entstehende Niederschlag alles Gallium.

Das Gallium schmilzt schon bei 30°. Das geschmolzene Gallium hat die merkwürdige Eigenschaft, selbst bei dem Gefrierpunkte des Wassers noch flüssig zu bleiben und weder durch die Berührung mit einem Platindraht noch einer Stahlnadel zu erstarren. Wird es jedoch mit der geringsten Menge von festem Gallium zusammengebracht, so erstarrt es sofort und bildet Krystalle, die Octaëder zu sein scheinen. In geschmolzenem Zustande adhärirt es an Glas und verbreitet sich darauf zu einem schönen Spiegel. An der Luft zur Rothgluth erhitzt, verflüchtigt es sich nicht und oxydirt sich nur sehr oberflächlich.

Das schwefelsaure Galliumoxyd bildet mit dem schwefelsauren Ammoniumoxyd leicht einen Ammoniumgalliumalaun, der 12 Mol. Krystallwasser enthält und in Combinationen von Würfeln und Octaëdern krystallisirt, also mit den Thonerdealaunen isomorph ist: $H_4N\overset{III}{Ga}(SO_4)_2 + 12H_2O$. Diese Thatsache berechtigt aus den S. 595 angeführten Gründen, das Galliumoxyd als der Thonerde analog zusammengesetzt

zu betrachten: Ga_2O_3. Chlorverbindungen scheinen zwei zu existiren: ein Galliumchlorür: $GaCl_2$, und ein Galliumchlorid: $\overset{III}{Ga}Cl_3$, welch letzteres wiederum dem Aluminium- und Indiumchlorid entspricht.

V. Cerit- und Gadolinitmetalle.

Cer, Ce = 141,2. Lanthan, La = 139. Didym, Di = 145.
Yttrium, Y = 89,8. Erbium, Er = 165,4.

Diese Metalle sind Bestandtheile seltener schwedischer, norwegischer und aus dem Ural stammender Mineralien. So besteht der Gadolinit von Ytterby und Fahlun hauptsächlich aus kieselsaurem Yttrium-, Lanthan- und Ceroxyd, der Cerit von Riddarhytta aus kieselsaurem Lanthan-, Cer- und Didymoxyd. Der Orthit von Hitteröe in Norwegen und Miask im Ural enthält kieselsaures Lanthan-, Yttrium-, Cer-, Didym- und Erbiumoxyd, der Euxenit von Alvö bei Arendal Yttrium-, Erbium- und Ceroxyd, gebunden an Titan- und Niobsäure. Als Metall konnten bis jetzt nur das Lanthan, das Cer und das Didym dargestellt werden. Ihre Oxyde sind weisse, erdige, unschmelzbare, geschmack- und geruchlose Pulver, unlöslich in Wasser. Die Hydroxyde besitzen zum Theil alkalische Reaction oder nehmen Kohlensäure, wie das Ceroxydul aus der Luft auf. Früher betrachtete man diese Metalle als zweiwerthig, stellte sie in die Nähe der Magnesiumgruppe und drückte die Zusammensetzung ihrer Oxyde durch $\overset{II}{R}O$ aus. Durch Bestimmung der specifischen Wärme von Didym, Lanthan und Cer ist man jedoch veranlasst worden, ihr Atomgewicht um das Anderthalbfache des Werthes zu erhöhen:

	Spec. Wärme	Atomgewicht	Atomwärme
Didym	0,04563	145	6,63
Lanthan	0,04485	139	6,23
Cer	0,04479	141,2	6,32

In Folge dieser Bestimmungen betrachtet man jetzt die Sauerstoffverbindungen als Sesquioxyde, der Formel $\overset{III}{R}_2O_3$ entsprechend, und die Metalle als dreiwerthig, wodurch sie in die Nähe der Aluminiumgruppe zu stehen kommen. — Von dem Cer ist ausser dem Cersesquioxyd (auch Ceroxydul genannt) noch ein Cerdioxyd: CeO_2, bekannt, welches den Charakter eines Superoxyds besitzt. Alle hier genannten Metalle und Verbindungen besitzen nur theoretisches Interesse.

VI. Metalle der Eisengruppe.

Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan.

Allgemeiner Charakter.

Die hier zusammengefassten Metalle bieten in physikalischer und chemischer Hinsicht mannigfache Aehnlichkeiten dar. Sie besitzen starken Metallglanz, sind sehr politurfähig, sehr schwer schmelzbar und entweder hämmerbar und ductil (Eisen und Nickel) oder sehr spröde (Kobalt und Mangan); ferner sind sie magnetisch und zwar, mit abnehmender Intensität, in der Reihe: Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan.

Ihre niedrigsten Oxydationsstufen, die Oxydule, zeigen einen ausgesprochenen basischen Charakter, dieser nimmt bei der nächst höheren, den Sesquioxyden, ab oder nimmt den von Superoxyden an; sind noch höhere Oxydationsstufen vorhanden, so besitzen diese den Charakter von Säuren. Die Einfachschwefelmetalle sind in verdünnten Säuren mehr oder weniger leicht unter Schwefelwasserstoffentwickelung auflöslich. Sie sind meist zwei- und dreiwerthig.

Eisen.

Symb. Fe. Atomgewicht = 56. Volumgewicht 7,94. Zwei- und dreiwerthig.

Eigenschaften.

Das chemisch reine Eisen besitzt eine fast silberweisse Farbe, einen schuppig-muschligen, zuweilen krystallinischen Bruch, ausgezeichneten Metallglanz und einen hohen Grad von Politurfähigkeit. Es ist ductil und hämmerbar, wird in der Rothgluth weicher und zäher und besitzt die Eigenschaft, sich in der Weissglühhitze zusammenschweissen zu lassen, d. h. es lassen sich einzelne Stücke bei dieser Temperatur durch Hämmern oder Pressen zu einem einzigen vereinigen. In noch höheren Hitzegraden schmilzt es, gehört aber zu den schwerstschmelzbaren Metallen. Aus dem geschmolzenen Zustande beim Erkalten erstarrend, zeigt es krystallinische Textur. Reines Eisen ist fähig, sein $4^1/_2$ faches Volumen Kohlenoxydgas bei Dunkelrothgluth zu absorbiren und nach dem Erkalten zurückzuhalten. Bei gleicher Härte ist das Eisen von allen Metallen das zäheste. Es ist in hervorragendstem Grade magnetisch.

In trockener Luft verändert sich das Eisen nicht, in feuchter dagegen bedeckt es sich bald mit einer Oxydschicht: es rostet; auch in lufthaltigem Wasser oxydirt es sich. Diese Oxydation wird durch die Gegenwart von Kohlensäure beschleunigt. Bei gewöhnlicher Temperatur

zersetzt es das Wasser nicht, wird aber Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet, so wird es auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers oxydirt und der Wasserstoff wird frei. Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des Wasserstoffs (S. 63). Von verdünnten Säuren wird es unter Wasserzersetzung leicht aufgelöst, dagegen ist es in concentrirten Säuren nur schwierig löslich, wahrscheinlich nur deshalb, weil das Wasser fehlt, um die gebildeten Salze aufzulösen; dieselben umhüllen das metallische Eisen und verhindern eine weitere Einwirkung. Eine eigenthümliche Veränderung erfährt das Eisen, wenn es in rothe, rauchende Salpetersäure getaucht wird: es wird dann von gewöhnlicher Salpetersäure, die es sonst unter lebhafter Gasentwickelung löst, nicht angegriffen, auch hat es seine Fähigkeit, das Kupfer aus seinen Lösungen auszufällen, verloren. Man nennt diesen Zustand des Eisens den passiven. Die Ursache dieser Passivität ist noch nicht genügend aufgehellt. Nach der Meinung Einiger rührt sie davon her, dass auf der Oberfläche eine sehr dünne Eisenoxydschicht gebildet wird, nach der Anderer, dass auf der Oberfläche Stickoxyd verdichtet wird. Durch Reiben, Schütteln, Darüberleiten eines Luftstromes, durch Berührung mit einem anderen Eisenstabe wird die Passivität wieder aufgehoben. Jedenfalls wäre es von höchster praktischer Wichtigkeit, Mittel ausfindig zu machen, durch welche dem Eisen seine Passivität dauernd erhalten bliebe.

Das Eisen findet bekanntlich eine höchst ausgedehnte Anwendung und wird im Grossen hüttenmännisch gewonnen. So gewonnen stellt es das zu den verschiedenen Anwendungen dienende gewöhnliche Eisen dar. Dieses aber ist keineswegs reines Eisen, sondern enthält geringe Mengen von Kohlenstoff, Stickstoff und Silicium, Schwefel und Phosphor, durch welche Beimengungen seine Eigenschaften je nach ihrer Menge sehr wesentlich modificirt werden. Je nach den aus Natur und Qualität dieser Beimengungen folgenden Eigenschaften führt das gewöhnliche Eisen die Bezeichnungen: Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl.

1. Guss- oder Roheisen. Dasselbe enthält 3,1 bis 5,2 Proc. Kohlenstoff, theils chemisch gebunden, theils in Gestalt von Graphitblättchen ausgeschieden, ausserdem veränderliche, kleine Mengen von Silicium, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Mangan und Schwefel, auch wohl Aluminium.

Das Gusseisen ist viel leichter schmelzbar wie die übrigen Eisensorten und namentlich wie das chemisch reine Eisen, darauf beruht seine Anwendung in Eisengiessereien zu Gusswaaren; es ist aber spröde, nicht schmiedbar und lässt sich auch nicht schweissen. In der Rothgluth wird es weich und lässt sich dann leicht sägen. Man unterscheidet weisses und graues Gusseisen. Ersteres ist von weisser Farbe und starkem Glanze und wird als Spiegeleisen bezeichnet, wenn der Glanz besonders stark und spiegelnd ist und der Bruch krystallinische Flächen aufweist; bei strahlig-faserigem Gefüge und mehr bläulichgrauer Farbe heisst es blumiges, bei mehr zackigem Bruche

luckiges Floss. Das weisse Gusseisen ist sehr spröde und so hart, dass es einer mechanischen Bearbeitung widersteht. Beim Erstarren zieht es sich stärker zusammen und eignet sich deshalb zum Giessen nicht. Der Kohlenstoff ist darin zum grössten Theil chemisch gebunden und wird beim Auflösen in verdünnten Säuren als Kohlenwasserstoff entwickelt. Das weisse Gusseisen findet besonders zur Darstellung von Stahl und Schmiedeeisen Verwendung; sein specifisches Gewicht beträgt 7,58 bis 7,66.

Das graue Roheisen ist von lichtgrauer bis schwarzgrauer Farbe, ist weniger hart und besitzt ein geringeres Volumgewicht: 7,0 bis 7,4; es lässt sich feilen, drehen, bohren u. s. w. Es ist zwar etwas schwieriger schmelzbar wie das vorige, hat aber den grossen Vorzug, die Formen rein und scharf auszufüllen und eignet sich deshalb ausgezeichnet zum Gusse. Sein Kohlenstoffgehalt ist nur zum geringen Theile chemisch gebunden, die grössere Menge ist in Form von Graphit ausgeschieden und dieser bleibt beim Auflösen des Eisens in verdünnten Säuren ungelöst zurück. Je höher die Schmelztemperatur des Roheisens ist und je langsamer es dann erstarrt, um so grossblätteriger scheidet sich der Graphit aus; bei raschem Erstarren geht geschmolzenes graues Roheisen in weisses über.

Stabeisen.

2. Stab- oder Schmiedeeisen. Das Stabeisen ist ein reineres Eisen wie das Roheisen. Es enthält etwa noch $^1/_2$ Proc. Kohlenstoff, nebst Spuren von Silicium und Mangan.

Das Stabeisen schmilzt erst in der höchsten Weissglühhitze, ist aber schmiede- und schweissbar (daher der Name Schmiedeeisen). Es ist politurfähig, im Bruche lichtgrau und geschmiedet von sehnigem, zackigem Bruche. Vermöge dieses sehnig-zackigen Gefüges besitzt es einen hohen Grad von Zähigkeit; es ist das härteste und zugleich zähest geschmeidige Metall. Durch verschiedene Umstände, namentlich durch oft wiederholte Erschütterungen, wie es solche als Material zu Kettenbrücken, Locomotivachsen, Rädern und dergl. zu erleiden hat, scheint es sein faseriges Gefüge zu verlieren und ein dem Gusseisen ähnliches körniges annehmen zu können, wodurch es seine Zähigkeit bis zu einem gewissen Grade einbüsst.

An der Luft zur Rothgluth erhitzt, oxydirt es sich sehr rasch und bedeckt sich dabei mit einer unter dem Schlage des Hammers abspringenden schwarzen Haut von Eisenoxyduloxyd (Hammerschlag). Glühend in Wasser getaucht, d. h. abgelöscht, wird es nicht härter und lässt sich noch schmieden. Enthält es eine gewisse, wenngleich geringe Menge Schwefel, so zerbröckelt es, wenn es rothglühend gehämmert wird, und heisst dann rothbrüchig. Eine geringe Beimengung von Phosphor bewirkt, dass das Eisen beim Biegen in der Kälte abbricht; solches Eisen heisst kaltbrüchig. Durch einen gewissen Gehalt von Silicium wird das Eisen faulbrüchig; es bricht dann leicht beim Biegen in der Kälte und zerbröckelt, wenn es rothglühend unter den Hammer gebracht wird.

3. Stahl. Der Stahl ist eine Eisensorte, welche mehr Kohlenstoff wie das Stabeisen, aber weniger wie das Roheisen enthält. Sein Kohlenstoffgehalt schwankt zwischen 1 bis 1,9 Proc. Ausserdem enthält er Stickstoff und nicht selten Spuren von Silicium, Aluminium und Mangan. Er besitzt eine grauweisse Farbe, ein sehr feinkörniges, gleichartiges, aber durchaus nicht sehnig-faseriges Gefüge, ist im höchsten Grade politurfähig und weniger zähe, aber härter und spröder als Stabeisen. Der Stahl ist schmied- und schweissbar, wie das Stabeisen und schmelzbar, wie das Gusseisen; dazu kommt aber noch eine vierte höchst werthvolle Eigenschaft, welche ihm allein eigen ist: er lässt sich härten. Wird er nämlich zum Glühen erhitzt und dann durch Eintauchen in kaltes Wasser plötzlich abgekühlt (abgelöscht), so gewinnt er einen gewissen Grad von Härte und zugleich Elasticität, welche sich als Biegsamkeit äussert. Der Stahl wird um so härter, je höher man ihn erhitzt und je rascher man ihn dann abkühlt; er kann so hart gemacht werden, dass er Glas ritzt. Der gehärtete Stahl verliert einen Theil seiner Härte, wenn man ihn schwächer erhitzt und langsamer abkühlen lässt. Dieses Verfahren bezeichnet man als das An- oder Nachlassen des Stahls und man wendet es an, um dem Stahl einen Theil seiner Härte zu nehmen und ihn für gewisse Anwendungen geeignet zu machen. Beim Erhitzen an der Luft nimmt der Stahl gewisse Farben an; so wird er bei 220° bis 232° blass- bis strohgelb, bei 265° purpurfarbig, bei 288° bis 292° hellblau bis dunkelblau u. s. w. Es entsprechen demnach diesen Farben bestimmte Temperaturen und da letztere den Grad der Härte bestimmen, so hat man in den Anlauffarben ein Mittel, um dem glasharten Stahl durch das Anlassen einen beliebigen Grad von Härte zu ertheilen.

Stahl.

Durch wiederholtes Glühen an der Luft wird der Stahl unter Verbrennung seines Kohlenstoffgehalts in Stabeisen verwandelt. Er ist in Rothgluth schmiedbar und in Weissgluth schweissbar, schmilzt leichter als Stabeisen, aber schwerer als Gusseisen. Er wird vom Magnete angezogen und behält den Magnetismus.

Obgleich man über die Art, in welcher der Kohlenstoff in den verschiedenen Eisensorten vorkommt, noch nicht ganz im Klaren ist, so ist doch so viel gewiss, dass er zum Theil wenigstens in chemischer Verbindung als Kohlenstoffeisen vorhanden ist, ja manche Chemiker sind so weit gegangen, dass sie z. B. das weisse Spiegeleisen als ein Viertelcarburet, Fe_4C, den Stahl als ein Gemenge von diesem mit reinem Eisen betrachten. Damit hat man wohl die Grenze des bis jetzt Beweisbaren überschritten; dass aber die verschiedenen Eigenschaften der Eisensorten ganz wesentlich von ihrem Kohlenstoffgehalte abhängig sind, ergiebt sich daraus, dass wir, je nachdem Kohlenstoff zugeführt oder entzogen wird, sie willkürlich in einander verwandeln können. Neuere Untersuchungen haben es übrigens mindestens wahrscheinlich gemacht, dass auch der Stickstoff bei der Stahlbildung eine bestimmte Rolle spiele;

worin aber diese Rolle besteht, ist trotz zahlreicher Versuche und eingehender Discussionen noch nicht genügend festgestellt.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das Eisen gegen Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas; es vermag nämlich diese Gase zu absorbiren und lässt sie, wenn stark erhitzt, wieder entweichen; namentlich ist erhitztes Gusseisen für Kohlenoxydgas durchdringlich und hieraus erklärt sich die Schädlichkeit gusseiserner Oefen.

Limatura ferri.

Unter dem Namen *Limatura ferri* oder *Ferrum pulveratum* wird in der Medicin ein Präparat als Heilmittel angewendet, welches früher durch Verwandlung von Eisenfeile in ein sehr feines Pulver auf mechanischem Wege dargestellt wurde. Eine zweckmässigere Methode der Darstellung von feinvertheiltem, für die therapeutische Verwendung geeignetem Eisen besteht in der Reduction von reinem Eisenoxyd in einem Strome von Wasserstoffgas. Das Eisenoxyd wird in einem Glasrohre zum Glühen erhitzt, während durch dasselbe getrocknetes Wasserstoffgas streicht. Das so erhaltene Eisenpulver muss, bevor man es ausschüttet, vollkommen erkaltet sein, da es sich sonst von selbst entzündet. Es wird unter der Bezeichnung *Ferrum hydrogenio reductum* verschrieben.

Vorkommen.

Vorkommen des Eisens. Im gediegenen Zustande findet sich das Eisen in der Natur nur selten, zunächst als sogenanntes Meteoreisen in den Meteorsteinen oder Aerolithen, aus dem Himmelsraume auf unseren Erdkörper herabgefallenen und immer noch von Zeit zu Zeit herabfallenden mineralischen Massen, über deren Ursprung man noch nicht im Reinen ist, die aber ihrer chemischen Zusammensetzung nach genau gekannt sind und in zwei Arten zerfallen. Die eine seltenere Art ist ein Gemenge von verschiedenen krystallinischen Silicaten ohne oder mit nur sehr geringem Eisengehalte. Die andere, häufiger verbreitete und uns hier interessirende besteht vorzugsweise aus gediegenem Eisen mit Nickel, von letzterem meist 3 bis 8, selten bis 17 Proc. und darüber enthaltend; von solchem meteorischen Nickeleisen sind Massen bis zu 300 Centner gefunden worden. Ausserdem enthält das Meteoreisen geringe Mengen von Mangan, Kobalt, Wasserstoff und Spuren von Stickstoff. Tellurisches gediegenes Eisen fand sich in Gestalt von Körnern im Glimmerschiefer, in Platinasandablagerungen des Ural, in Pyritknollen Thüringens etc., grössere Massen fand man in manchen Basaltlagern. Mit anderen Elementen verbunden findet sich das Eisen in der Natur ausserordentlich verbreitet und bildet im Mineralreiche, vorzugsweise an Sauerstoff und Schwefel gebunden, eine grosse Anzahl sehr wichtiger und in mehr oder minder mächtigen Lagern vorkommender Mineralien, die wir vorläufig unter dem Namen Eisenerze zusammenfassen. Gewisse Verbindungen des Eisens finden sich ferner in Brunnen- und Mineralwässern, welche letztere bei einem vorwiegenden Gehalte an Eisen den Namen Eisensäuerlinge oder Stahlwasser führen. Auch in der organischen Natur ist das Eisen sehr verbreitet und spielt eine höchst wichtige Rolle in der Ernährung; so enthält namentlich der dem

Blute eigenthümliche rothe Farbstoff, das Hämoglobin, Eisen als wesentlichen Bestandtheil. Vermindern sich die Hämoglobin führenden Blutkörperchen beträchtlich, so entsteht die unter dem Namen Bleichsucht (Chlorose) bekannte Krankheit; dieselbe heilt am sichersten und schnellsten durch Einführung von Eisenpräparaten. Auch der grüne Farbstoff der Pflanzen, das Chlorophyll, bildet sich nur bei Gegenwart von Eisen. Schliesst man bei Vegetationsversuchen das Eisen absichtlich aus, während alle anderen Bedingungen zum Gedeihen der Pflanze gegeben sind, so kann sich kein Chlorophyll bilden. Da nun alle pflanzlichen Assimilationsvorgänge an die Gegenwart von Chlorophyll gebunden sind, so wird die Ernährung der Pflanze bei völligem Mangel an Eisen gehemmt und die Pflanze kann sich nicht entwickeln. Merkwürdiger Weise aber scheint das Chlorophyll selbst, ungleich dem Hämoglobin, kein Eisen zu enthalten.

Metallurgie des Eisens.

Chemisch reines Eisen.

Durch die metallurgischen Processe kann kein chemisch reines Eisen erhalten werden. Um solches darzustellen, glüht man ein Gemenge von zerschnittenem feinem Eisendraht und Eisenoxyd sehr heftig unter einer Decke von Glaspulver. Das Erhitzen muss in einem verschlossenen und verkitteten Tiegel bis zur stärksten Weissgluth fortgesetzt werden. Der Sauerstoff des zugesetzten Oxyds verbrennt hierbei den Kohlenstoff des Stabeisens (des Eisendrahtes), während das überschüssige Oxyd vom schmelzenden Glase aufgenommen wird. Auch durch Reduction von Eisenoxyd mittelst Wasserstoffgas in mässiger Hitze erhält man chemisch reines Eisen als schwarzes Pulver, welches aber in dieser feinen Vertheilung und namentlich, wenn es bei möglichst niederer Temperatur dargestellt wurde, pyrophorische Eigenschaften hat und beim Zutritte der Luft sich leicht entzündet und zu Eisenoxyd verbrennt. Glüht man stärker, so wird das reducirte Eisen dichter und verliert dadurch seine Entzündlichkeit. Durch Erhitzen von Eisenchlorür in einer Glasröhre, durch welche man trockenes Wasserstoffgas leitet, erhält man chemisch reines Eisen in Gestalt eines die Glaswände überziehenden, glänzenden Metallspiegels. Das auf elektrolytischem Wege aus einer mit Salmiak vermischten Eisenoxydullösung abgeschiedene Eisen ist kein chemisch reines Eisen, sondern enthält Stickstoff.

Das Eisen, so wie es gewöhnlich verarbeitet wird und zu den so ausserordentlich zahlreichen Anwendungen dient, wird im Grossen aus den natürlich vorkommenden Eisenerzen durch einen ziemlich complicirten Hüttenprocess gewonnen. Die hier in erster Linie in Frage kommenden Eisenerze, von welchen einstweilen nur die Namen und die Zusammensetzung angegeben werden sollen, sind: 1) der Magneteisenstein, Eisenoxyduloxyd = $Fe_2O_3, FeO = Fe_3O_4$, 2) der Rotheisenstein oder Eisenglanz, Eisenoxyd = Fe_2O_3, 3) der Spath-

eisenstein, kohlensaures Eisenoxydul = $FeCO_3$, 4) der Brauneisenstein, Eisenoxyd mit wechselnden Mengen von Wasser, meist der Formel $2Fe_2O_3, 3H_2O$ entsprechend. Hierher können noch die kugelig struirten, mit Thon vermengten und verbundenen Bohnerze, ferner die Eisennieren, Kieseleisensteine mit braungelbem Striche und selbst die Sumpferze gerechnet werden; letztere enthalten neben dem Hauptbestandtheile auch bemerkenswerthe Mengen von Phosphorsäure, erstere auch Kieselsäure und Thon.

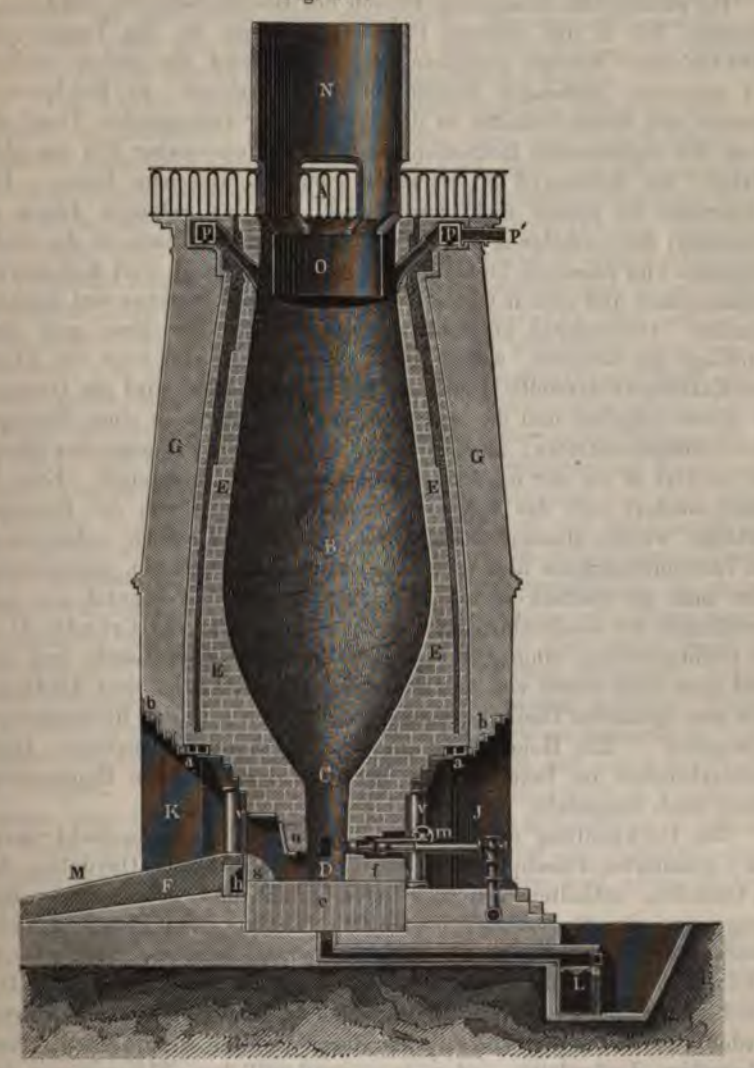
Vorbereitung der Eisenerze.

Ehe die Eisenerze in den Hohofen eingetragen werden, haben sie folgende Behandlungsweisen durchzumachen: 1. Die mechanische Aufbereitung. Dieselbe erstreckt sich auf die entsprechende Zerkleinerung der Erze und auf die Ausscheidung oder Auslese schädlicher Beimengungen und der tauben Gangarten. Diese Operationen geschehen theils durch Menschenhand, theils durch Maschinen. 2. Auf die Aufbereitung folgt in der Regel die Röstung. Dieselbe bezweckt, das harte Erz aufzulockern, etwa vorhandenen Schwefel oder Arsen zu entfernen, Wasser und Kohlensäure auszutreiben, namentlich aber das leicht in die Schlacke eintretende Eisenoxydul in Eisenoxyd überzuführen. Die gerösteten Erze werden 3. gattirt; darunter versteht man das Mischen der reicheren und ärmeren Erze, so dass, so zu sagen, ein Durchschnittserz erhalten wird, welches zu einer gleichartigen Behandlung geeignet ist und namentlich die zur Bildung der Schlacke erforderliche Beschaffenheit besitzt. Sind die Gangarten, in welchen die Erze auftreten, nicht so beschaffen, dass durch geeignete Mengung die zur Schlackenbildung erforderliche Beschaffenheit erzielt werden kann, so müssen die Erze noch besondere Zuschläge erhalten. Diese richten sich ganz nach der Natur der vorherrschenden Gangart; besteht dieselbe aus kohlensaurem Kalk, so sind Sand oder Quarz, ferner Thon und kieselreiche Mineralien der geeignete Zuschlag, bei vorherrschender Kieselerde nimmt man umgekehrt kohlensauren Kalk. Das Vermengen der Erze mit Zuschlägen und Brennmaterial bezeichnet man als 4. Beschicken. Nunmehr können die Erze in den Hohofen eingetragen werden. Die auf einmal einzutragende Masse wird Gicht oder Charge genannt; die Gesammtmenge, welche innerhalb einer bestimmten Zeit (12 oder 24 Stunden) verhüttet wird, heisst Schicht. Als Brennmaterial dienen meist Cokes, seltener Holzkohlen.

Der Hohofen (Fig. 207) besitzt die Gestalt zweier an ihrer Basis vereinigten Kegel, hat eine Höhe von 6 bis 14 m und an der weitesten Stelle einen Durchmesser von 4 bis 6 m. Das innere Mauerwerk ist aus feuerfesten Steinen aufgeführt und bildet den Kernschacht, hierauf folgt, nach aussen zu, die Füllung, welche schlechte, lose eingefüllte Wärmeleiter enthält und von dem Rohschachte oder Mantel umgeben wird. Die obere Oeffnung *A*, durch welche die Beschickung eingetragen wird, heisst Gicht, der Zugang zu ihr die Gichtbrücke. Von der Gicht abwärts erweitert sich allmählich der Schacht und erreicht an der Stelle,

wo er **Kohlensack** genannt wird, seinen grössten Durchmesser; der darauf folgende, sich verjüngende Theil heisst die **Rast** und an diese schliesst sich ein viereckiger Raum, das **Gestelle** *C* an, welches durch die Herdsohle *D* abgeschlossen wird. In das Gestelle treten die Mund-

Fig. 207.



stücke, Düsen, der Gebläsevorrichtung ein, durch welche dem Hohofen die zur Unterhaltung des Verbrennungsprocesses nothwendige Luftmenge zugeführt wird. Der Herd wird nach oben durch den **Tümpelstein** *n*,

nach unten durch den **Wallstein** *g* geschlossen; der Raum zwischen *g* und *n* bildet den Vorherd und ist seitlich durch eine gusseiserne Platte *F*, die Schlackenleiste, begrenzt. Ueber den Wallstein *g* fliesst die Schlacke auf der Schlackentrift *M* ab. Die Stichöffnung für das Eisen ist während des Schmelzens mit Thon verstopft.

Die wichtigsten chemischen Phasen des Hohofenbetriebes sind nachstehende: Die in den unteren Partien des Ofens, wo die Temperatur 2000 bis 2650° beträgt, gebildete Kohlensäure wird, die nächst höheren und mittleren glühenden Kohlenschichten passirend, zu Kohlenoxyd reducirt und dieses reducirt in dem sich wieder verengenden Theil des Ofens, der sogenannten Reductionszone, deren Temperatur 400 bis 800° beträgt, das Eisenoxyd zu schwammigem, metallischem Eisen. Die Temperatur ist jedoch nicht zureichend, um das reducirte Eisen zu schmelzen; die Schmelzung erfolgt erst, nachdem das Eisen, in die tiefer gelegenen und heisseren Theile des Ofens herabsinkend, dort Kohlenstoff aufgenommen und sich in Gusseisen verwandelt hat, welches viel leichter schmilzt. Gleichzeitig entsteht aus der Gangart der Erze und dem Zuschlage die Schlacke, welche ihrer chemischen Natur nach ein Thonerde-Kalksilicat darstellt. Durch die Schlackenbildung wird die Gangart des Erzes aufgelöst und das geschmolzene Eisen kann zu einer flüssigen Masse zusammentreten; zunächst aber umhüllt die Schlacke das Metall und schützt es vor der oxydirenden Wirkung der Gebläseluft. Erst im Herde sondert sich das specifisch schwerere Metall von der flüssigen Schlacke, welche obenauf schwimmt. Die durch die Gicht entweichenden Verbrennungsgase liess man früher oben herausbrennen, gegenwärtig leitet man sie vielfach in ein Röhrensystem ab und benutzt sie zum Vorwärmen der Gebläseluft. Zu diesem Zwecke ist der Cylinder *O* in die Gichtmündung eingesetzt, derselbe liegt auf dem Rande fest auf, steht aber nach unten von dem Schachte ab, so dass sich dort die Gichtgase zum grösseren Theile ansammeln und durch *p* in das Röhrensystem entweichen. Ein Hohofen ist in der Regel immer mehrere Jahre ununterbrochen im Betriebe und dieser wird erst, wenn Reparaturen nöthig sind, eingestellt.

Darstellung des Stabeisens. Die Umwandlung des Gusseisens in **Stabeisen** geschieht durch den sogenannten Frischprocess, der in einer theilweisen Oxydation des im Gusseisen enthaltenen Kohlenstoffes besteht und wobei andere Beimengungen des Gusseisens, namentlich Silicium und Phosphor, sich ebenfalls oxydiren und in die Schlacke gehen; letztere, die **Frischschlacke**, besteht im Wesentlichen aus kieselsaurem Eisenoxydul. Das Frischen geschieht entweder durch Schmelzen auf eigens construirten Herden, den **Frischherden**, bei durch Gebläse vermitteltem, fortwährendem Luftzutritte, oder in eigenthümlichen Flammöfen, den **Puddlingsöfen**, oder endlich durch das **Bessemern** (Windfrischen), durch Einblasen von comprimirter Luft in geschmolzenes Gusseisen. Bei den beiden ersten Verfahren nimmt man an, dass der Kohlenstoff nicht

direct durch den Sauerstoff der Luft verbrannt, sondern durch den Sauerstoff des gebildeten oder in Form von Eisenhammerschlag zugesetzten Eisenoxydoxyduls zu Kohlenoxyd oxydirt werde. In dem Maasse, als die Entkohlung vorwärts schreitet, wird das geschmolzene Eisen zäher und strengflüssiger. Nach erfolgtem Uebergange in Stabeisen werden die gefrischten oder gepuddelten Massen herausgehoben und kommen unter den Hammer, um von den eingeschlossenen Schlackentheilen befreit und zu Stäben etc. ausgereckt zu werden.

Stahlbereitung.

Der Stahl, dessen Kohlenstoffgehalt zwischen jenem des Stab- und jenem des Gusseisens mitten inne liegt, wird nach verschiedenen Methoden dargestellt, die aber alle auf zwei oder drei Grundprincipien zurückzuführen sind: man entzieht entweder dem Gusseisen durch Glühen und Schmelzen einen Theil seines Kohlenstoffs (Frisch- oder Rohstahl) oder man führt dem Stabeisen Kohlenstoff zu, indem man die Eisenstäbe in thönerne Kästen mit Holzkohlenpulver verpackt und diese während mehrerer Tage glüht (Cement- oder Brennstahl). Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Stahl wird, um ihn gleichförmiger zu machen, raffinirt, d. h. er wird in viele dünne Stäbe ausgereckt, und diese werden zu Bündeln vereinigt, wieder zu einem Stücke zusammengeschweisst, oder er wird in Tiegeln unter einer Decke von Glas umgeschmolzen (Gussstahl). Ein drittes Princip findet bei dem sogenannten Bessemer'schen Verfahren Anwendung: man erzeugt Stabeisen und fügt diesem wiederum so viel Gusseisen zu, als nöthig ist, um den Kohlenstoffgehalt des Stahles zu erhalten. Die Manipulation ist im Allgemeinen folgende. Geschmolzenes Roheisen lässt man in grosse, birnförmige, im unteren Theile mit Thon ausgeschlagene und sonst aus Guss- oder Schmiedeeisen hergestellte Gefässe einfliessen und treibt dann von unten durch die geschmolzene Masse einen comprimirten Luftstrom hindurch; dadurch wird Kohlenstoff und Silicium oxydirt und Stabeisen gebildet. Hierauf lässt man wiederum so viel weisses, geschmolzenes Spiegeleisen nachfliessen, als nöthig ist, um den Kohlenstoffgehalt auf jenen des Stahles zu bringen. Der geschmolzene Stahl wird dann sofort in Formen gegossen. Auf diese Weise lassen sich bis 6000 kg Roheisen in 20 Minuten in Stahl verwandeln. Der Bessemerstahl wird zu Geschützrohren, Locomotivaxen, Dampfkesseln, Eisenbahnschienen und vielen anderen Zwecken verwendet.

Der Damascenerstahl besitzt die Eigenschaft, auf der Oberfläche mit Säuren geätzt, verschiedenartig gefärbte Adern, die Damascirung, zu zeigen. Eine Varietät des Damascenerstahles ist der indische Wootz.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Eisen ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Schon Moses spricht von eisernen Waffen und wie aus einer Stelle im Homer hervorzugehen scheint, wäre auch das Meteoreisen seinen Zeitgenossen bereits bekannt gewesen.

Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff.

Man nimmt drei Oxydationsstufen des Eisens an. Nämlich:

		Eisen		Sauerstoff
FeO	= Eisenoxydul (Ferrooxyd) .	56	:	16
Fe_2O_3	= Eisenoxyd (Ferrioxyd) . .	112	:	48
Fe_2O_3	= Eisensäure	56	:	48

Ausserdem existirt eine Verbindung des Oxyduls mit dem Oxyd, das Eisenoxyduloxyd: $FeO, Fe_2O_3 = Fe_3O_4$.

Eisenoxydul. Ferrooxyd.

FeO.

Moleculargewicht = 72.

Eisenoxydul ist im isolirten Zustande nicht dargestellt, wohl aber das Eisenoxydulhydrat, Ferrohydroxyd: $Fe(OH)_2$. Man erhält es beim Zersetzen eines Eisenoxydulsalzes mit ausgekochter Kalilauge bei abgehaltener Luft in Gestalt eines weissen Niederschlages: $FeSO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + Fe(OH)_2$. Dieser Niederschlag oxydirt sich an der Luft sehr rasch höher und wird graugrün, schwarzblau und endlich, indem sich Eisenoxydhydrat bildet, braunroth. Durch unterchlorigsaure Alkalien wird diese Oxydation augenblicklich bewirkt. Getrocknet, wobei es übrigens immer eine theilweise Oxydation erleidet und daher eine grüne Färbung zeigt, verwandelt es sich an der Luft augenblicklich, zuweilen unter Erglühen, in Eisenoxyd. Auch durch Ueberleiten einer Mischung gleicher Volumina Kohlensäure- und Kohlenoxydgas über rothglühendes Eisenoxyd wurde es dargestellt.

Ferrohydroxyd.

Die hervorragendste Eigenschaft des Eisenoxyduls und seines Hydroxyds ist demnach ein hoher Grad von Oxydationsfähigkeit, wodurch es, sowie auch seine Verbindungen zu einem sehr kräftigen Reductionsmittel wird. In den Oxydulverbindungen tritt das Eisen entschieden zweiwerthig auf.

Eisenoxydulsalze. Ferrosalze.

Kohlensaures Eisenoxydul.

Kohlensaures Eisenoxydul. Ferrocarbonat: $FeCO_3$, $\overset{II}{Fe}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\overset{IV}{C}O$.

Es findet sich in der Natur krystallisirt als das unter dem Namen Spatheisenstein oder Siderit bekannte Mineral. Dieser krystallisirt in Rhomboëdern des hexagonalen Systemes und besitzt meist eine graue,

gelbe oder braune Farbe. Eine kugelige traubige Varietät ist der Sphärosiderit. In den Spatheisensteinen kann das Eisen theilweise durch Mangan, Calcium oder Magnesium ohne Aenderung der Krystallform ersetzt sein, weil die kohlensauren Verbindungen letzterer Metalle mit dem Ferrocarbonat isomorph sind. Er ist ein sehr geschätztes Eisenerz.

Künstlich, durch Fällung eines löslichen Eisenoxydulsalzes mit kohlensaurem Natron oder Kali erhalten, stellt das Ferrocarbonat einen weissen flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar, der an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure sich in Eisenoxydhydrat verwandelt, wobei seine Farbe aus dem Weissen ins Schmutziggraue und dann ins Braunrothe übergeht.

Das *Ferrum carbonicum oxydulatum* oder *Ferrum carbonicum* der Pharmacie ist ein Präparat, welches im Wesentlichen Ferrocarbonat ist. Es wird dargestellt durch Fällung, aber unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln, durch die der Zutritt der Luft und eine höhere Oxydation verhindert werden kann. Demungeachtet ist es gewöhnlich schon etwas oxydhaltig. Ein gelungenes Präparat ist ein grünlichweisses bis dunkelgrünes Pulver, welches an der Luft allmählich in Eisenoxydhydrat übergeht; schneller geht diese Umwandlung vor sich, wenn das Präparat nicht gut getrocknet war. Im feuchten Zustande mit Zucker gemengt, wird es durch die Umhüllung haltbarer und heisst dann *Ferrum carbonicum saccharatum*. Es gilt als ein leicht assimilirbares Eisensalz.

Bei Ausschluss der Luft geglüht, hinterlässt das Ferrocarbonat magnetisches Eisenoxyduloxyd, welches nach dem Erkalten in verschlossenen Gefässen sich entzündet, wenn es an die Luft kommt.

Das kohlensaure Eisenoxydul ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in kohlensäurehaltigem Wasser leicht als sogenanntes saures kohlensaures Eisenoxydul auf. In dieser Verbindung ist es ein Bestandtheil vieler Eisensäuerlinge und Stahlquellen, zu deren bekanntesten die von Pyrmont, Bocklet, Schwalbach, Spaa, Steben u. a. m. zählen. In Folge der Zersetzung, welche es auch hier bei längerer Einwirkung der Luft allmählich erleidet und die mit der oben erwähnten übereinstimmt, scheidet sich am Rande solcher Quellen der sogenannte Eisenocker, ein mit anderen Stoffen gemengtes Eisenoxydhydrat, aus,

Schwefelsaures Eisenoxydul.

Schwefelsaures Eisenoxydul. Ferrosulfat. Eisenvitriol. (*Ferrum sulfuricum oxydulatum.*) $FeSO_4 + 7H_2O, Fe{}^{O}_{O}\overset{VI}{S}O_2 + 7H_2O$.

Er bildet blass-blaugrüne Krystalle, welche gewöhnlich dem monoklinen Systeme angehören. Beim Erhitzen verlieren dieselben leicht 6 Mol. Krystallwasser, das 7. Molecül aber erst bei 300°. Dabei zerfallen sie zu einem weissen Pulver von wasserfreiem Salze. Auch in trockener Luft verwittern die Krystalle allmählich, indem sie zu einem gelben Pulver unter theilweiser höherer Oxydation zerfallen. Zum Glühen erhitzt, zerfällt der Eisenvitriol in Schwefelsäurehydrat und -anhydrid, ferner

in schweflige Säure und Eisenoxyd; auf diesem Verhalten beruht die Gewinnung der Nordhäuser Schwefelsäure (vergl. S. 186). Der Eisenvitriol mit 7 Mol. Krystallwasser ist dimorph; er kann auch in rhombischen Krystallen erhalten werden, welche mit der schwefelsauren Magnesia und dem Zinkvitriol isomorph sind. Ausserdem krystallisirt er aus stark sauren Lösungen mit 5 Mol. Krystallwasser und ist dann wie der Kupfervitriol triklinisch; aus Lösungen bei einer Temperatur von 80° krystallisirend, enthält er nur 4 Mol. Krystallwasser.

Lässt man seine Auflösung an der Luft stehen, so findet eine theilweise höhere Oxydation zu schwefelsaurem Eisenoxyd statt, welches zum Theil die Lösung gelb färbend, gelöst bleibt, zum Theil aber, als basisches Salz, sich als gelber Niederschlag absetzt. Wegen seiner grossen Neigung, sich höher zu oxydiren, ist er ein kräftiges nicht selten in Anwendung gezogenes Reductionsmittel. Er absorbirt Stickoxydgas unter dunkelbrauner Färbung.

Vorkommen, Darstellung und Anwendung.

Er findet sich als secundäres Erzeugniss, durch Oxydation von Eisenkiesen (Schwefeleisen) entstanden, in Bergwerken, in Höhlen und Klüften des Thon- und Kohlenschiefers krystallisirt und aufgelöst in Grubenwassern. Künstlich wird er durch Auflösen von Eisen oder Schwefeleisen in verdünnter Schwefelsäure dargestellt. In ersterem Falle entwickelt sich dabei Wasserstoffgas:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + 2H,$$

in letzterem Schwefelwasserstoffgas:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S.$$

Man gewinnt ihn daher als Nebenproduct in chemischen Laboratorien bei der Schwefelwasserstoffgasbereitung.

Wegen seiner ausgedehnten Anwendung in der Technik, in der Färberei, zur Dintenbereitung, als Desinfectionsmittel, in der Pharmacie u. s. w. wird der Eisenvitriol im Grossen dargestellt. Das Material hierzu sind gewisse im Mineralreiche vorkommende Verbindungen des Eisens mit Schwefel, welche man Schwefelkiese nennt. Aus diesen bildet sich durch Oxydation entweder schon beim Verwittern, d. h. beim blossen Liegen an der Luft, oder durch Rösten, d. h. durch Erhitzen an der Luft, schwefelsaures Eisenoxydul, welches daraus durch Auslaugen ausgezogen und aus der Lösung durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird. Der käufliche ist durch einen Gehalt von basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd verunreinigt und deshalb meist von gelbbrauner Farbe. Durch Auflösen in Wasser und Kochen mit Eisenfeile, wodurch alles Oxyd in Oxydul übergeführt wird, wird er gereinigt. — Innerlich wird der Eisenvitriol nur selten angewendet, da er schlecht vertragen wird und in grösseren Gaben die Magenschleimhaut angreift.

Phosphorsaures Eisenoxydul.

Phosphorsaures Eisenoxydul, Ferrophosphat: $Fe_3(PO_4)_2 + 8H_2O$. Durch Fällung eines löslichen Eisenoxydulsalzes mit gewöhn-

lichem phosphorsauren Natron erhält man einen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxydul, der getrocknet an der Luft bald schmutzig blaugrün wird, indem er sich in Oxydsalz verwandelt. Das unter dem Namen Vivianit bekannte Mineral besteht ursprünglich aus phosphorsaurem Eisenoxydul.

Kieselsaures Eisenoxydul.

Kieselsaures Eisenoxydul. Ferrosilicat: $2FeO, SiO_2$, ist ein Bestandtheil zahlreicher Mineralien, so namentlich des Lièvrit, Hyalosiderits und Fayalits; es macht ferner den Hauptbestandtheil der sogenannten Frischschlacke (vergl. S. 614) aus. Ist in Wasser unlöslich; Salzsäure löst daraus Eisenoxydul und hinterlässt Kieselgallerte.

Erkennung der Eisenoxydulsalze.

Erkennung der Eisenoxydulsalze. Das Ferrohydroxyd ist eine starke Salzbase und vereinigt sich mit Säuren zu wohl charakterisirten Salzen. Dieselben sind im wasserfreien Zustande weiss, im wasserhaltigen dagegen, d. h. mit Krystallwasser, blassgrün. Ihre Lösungen erscheinen nur im concentrirten Zustande ebenso gefärbt und besitzen zuerst einen süsslichen, dann einen dintenhaften, zusammenziehenden Geschmack. An der Luft verwandeln sie sich sowohl in Lösung wie im festen Zustande unter Sauerstoffaufnahme in Oxydsalze und sind überhaupt kräftige Oxydationsmittel, indem ihre Oxydation nicht allein durch den Sauerstoff der Luft, sondern auch auf Kosten des Sauerstoffs sauerstoffhaltiger Verbindungen, wie der unterchlorigen Säure, der Salpetersäure, des Silber-, Gold- und Palladiumoxyds, erfolgt. Ist bei der Oxydation der Ferrosalze keine überschüssige Säure vorhanden, um alles gebildete Ferrioxyd gelöst zu erhalten, so fällt ein Theil desselben als gelbbraunes basisches Salz nieder. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn dieselbe flüchtig ist. Der Rückstand ist entweder Eisenoxyd oder Oxyduloxyd. Alkalien fällen weisses Ferrohydroxyd, Kaliumeisencyanür erzeugt einen weissen, sich bald bläuenden Niederschlag, Kaliumeisencyanid erzeugt sofort einen blauen Niederschlag (Turnbull's Blau). Schwefelwasserstoff erzeugt in sauren Lösungen keinen Niederschlag, Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefeleisen, das in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure leicht unter Schwefelwasserstoffentwickelung löslich ist.

Eisensesquioxyd. Ferrioxyd. Eisenoxyd.

Fe_2O_3.

Moleculargewicht = 160.

Vorkommen.

Das Eisenoxyd kommt in der Natur als Eisenglanz und Rotheisenstein vor.

1. Der Eisenglanz tritt häufig in wohlausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systems auf, besitzt Metallglanz, ist vollkommen undurch-

sichtig und von eisenschwarzer, stahlgrauer oder bräunlichrother Farbe. Er ist zuweilen magnetisch, hat einen kirschrothen bis röthlichbraunen Strich und lässt sich ziemlich leicht zu einem braunrothen Pulver zerreiben. Volumgewicht 5,19 bis 5,28. Eine, dünne Blättchen oder derbe, feinblätterige Massen bildende Varietät heisst Eisenglimmer.

2. Rotheisenstein. Dieses Mineral bildet meist traubige, tropfsteinartige Gestalten von faserigem oder stengeligem Gefüge und dunkelrother, auch wohl stahlgrauer Farbe. Ist minder hart als der Eisenglanz, giebt rothen Strich und lässt sich ebenfalls zu einem braunrothen Pulver zerreiben. Volumgewicht 4,5 bis 4,9. Varietäten davon sind der Rotheisenrahm und der Rotheisenocker; ferner sind alle Thoneisensteine, Kieseleisensteine und oolithischen Eisenerze mit rothem und röthlichbraunem Strich als mehr oder weniger reine Varietäten des Rotheisensteins zu betrachten.

Eigenschaften.

Künstlich dargestellt, bildet das Eisenoxyd ein amorphes, feines braunrothes Pulver, welches gewöhnlich als Colcothar oder *Caput mortuum* bezeichnet wird. Es wird erhalten durch heftiges Glühen von geröstetem (calcinirtem) Eisenvitriol, wobei Schwefelsäureanhydrid und Schwefeldioxyd entweichen und Eisenoxyd im Rückstande bleibt; ferner durch Glühen von salpetersaurem Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat. Krystallisirt, und zwar in ähnlichen Formen wie jene des Eisenglanzes, erhält man es durch Glühen eines Gemenges von Eisenvitriol und Kochsalz und nachheriges Auslaugen des gebildeten, schwefelsauren Natrons, ferner, wenn man bei heller Rothgluth über amorphes Eisenoxyd einen sehr langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas leitet. Bei niedrigerer Temperatur wird dabei blätteriger Eisenglanz (Eisenglimmer) gebildet.

Das Eisenoxyd verändert sich beim Glühen nicht, ist unlöslich in Wasser und nur schwierig löslich in Säuren. Es ist eine Salzbasis und liefert mit Säuren die wohlcharakterisirten Eisenoxyd- oder Ferrisalze.

Das amorphe Eisenoxyd wird unter dem Namen Englischroth als Farbe und als Polirpulver angewendet; das natürlich vorkommende dient zur Eisengewinnung und gehört zu den geschätztesten Eisenerzen (S. 611 unt. 2).

Eisenoxydhydrat.

Eisenoxydhydrat. Ferrihydroxyd: $\overset{III}{Fe}(OH)_3$. Versetzt man die Auflösung eines Eisenoxydsalzes mit überschüssigem Kali, Ammoniak oder kohlensauren Alkalien, so bildet sich ein braunrother, flockig amorpher Niederschlag von Eisenoxydhydrat, welcher getrocknet eine dichte braune Masse von glänzendem, muscheligem Bruche darstellt, die durch Glühen in Eisenoxyd übergeht. Als Ferrihydroxyd ist auch der S. 612 erwähnte Brauneisenstein mit seinen Varietäten anzusehen; er bildet meist kugelige, traubige, nierenförmige Gestalten von dunkelbrauner Farbe und gelbbraunem Strich. Auch der Brauneisenocker, sowie das Nadeleisenerz und der Gelbeisenstein gehören hierher.

Eisenoxydhydrat ist ferner der Eisenrost, der aber, ebenso wie alles natürlich vorkommende Ferrihydroxyd, etwas ammoniakhaltig ist.

Frisch gefälltes Ferrihydroxyd löst sich in einer Lösung von Ferrichlorid oder von Ferriacetat in erheblicher Menge auf. Wird eine derartige Lösung der Dialyse unterworfen (vergl. S. 411), so diffundiren die Salze und etwa vorhandene freie Säure, und in dem Dialysator (Fig. 196) bleibt in Wasser lösliches Eisenoxydhydrat als eine blutrothe klare Flüssigkeit zurück, welche aber, längere Zeit sich selbst überlassen, und ebenso durch Zusatz der geringsten Mengen von Salzen, Säuren oder Alkalien gallertartiges Ferrihydroxyd ausscheidet. — Dass das frisch gefällte und in Wasser suspendirte Eisenhydroxyd (*Ferrum oxydatum hydratum*) ein sehr wichtiges Antidot bei Arsenikvergiftungen ist, wurde bereits S. 311 erwähnt.

Eisenoxydsalze. Ferrisalze.

Ferrisulfat.

Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd. Ferrisulfat: $Fe_2(SO_4)_3$, $\overset{II}{Fe_2}O_6(\overset{VI}{S}O_2)_3$. Es ist ein gelblich weisses, amorphes, in Wasser mit rothgelber Farbe lösliches Pulver, von adstringirend eisenhaftem Geschmacke, es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliesst. Die verdünnte Lösung trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines basischen Salzes. Beim starken Erhitzen giebt es Schwefelsäureanhydrid aus und Eisenoxyd bleibt im Rückstande.

Findet sich mit 9 Mol. Krystallwasser als Coquimbit, ein in hexagonalen Säulen krystallisirendes, auch wohl derbes Mineral von violettweisser Farbe.

Man erhält die Verbindung durch Kochen von Eisenoxyd mit Schwefelsäure, oder indem man eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Ferrosulfat mittelst Salpetersäure oxydirt. Der Zusatz von Schwefelsäure ist nothwendig, weil das Ferrisulfat ein Drittel Schwefelsäure mehr enthält, als das Ferrosulfat:

$$2FeO_2SO_2 + H_2O_2SO_2 + O = Fe_2O_6(SO_2)_3 + H_2O.$$

Basisches Ferrisulfat.

Basisch-schwefelsaures Eisenoxyd. Basisches Ferrisulfat: $2Fe_2(SO_4)_3, 5Fe_2O_3$. Gelbbraune ockerige, beim Erhitzen braunroth werdende Masse. Kommt mit 3 Mol. Krystallwasser als sogenannter Vitriolocker vor und setzt sich aus Eisenvitriollösungen beim Stehen an der Luft ab. Der bei der Vitriol- und Alaunfabrikation sich absetzende, sogenannte Vitriolschmand (s. S. 591) besteht daraus.

Es giebt übrigens noch mehrere basische Ferrisulfate. Eines davon ist das unter dem Namen Fibroferrit bekannte Mineral.

Ferrinitrat.

Salpetersaures Eisenoxyd. Ferrinitrat: $Fe(NO_3)_3$, $\overset{III}{Fe}O_3(\overset{V}{N}O_2)_3$. Da das Ferrihydroxyd, FeO_3H_3, eine dreisäuerige Basis ist, so lässt sich

das Ferrinitrat als Ferrihydroxyd auffassen, worin die 3 Atome H durch 3 Atome des Radicals NO_2 ersetzt sind (s. S. 455). Die Verbindung bildet eine rothbraune, nicht krystallisirbare, in Wasser mit rothgelber Farbe lösliche Masse. Beim Erhitzen wird es zersetzt, zuerst bildet sich ein basisches Salz und schliesslich bleibt reines Eisenoxyd im Rückstande. — Es wird durch Auflösen von Eisen in mässig concentrirter Salpetersäure und Abdampfen gewonnen.

Ferriphosphat.

Phosphorsaures Eisenoxyd. Ferriphosphat: $\overset{III}{Fe}PO_4 + 2H_2O$ oder $\overset{III}{Fe}O_3\overset{V}{P}O + 2H_2O$. In dem neutralen phosphorsauren Eisenoxyd sind die 3 Atome Wasserstoff des Hydroxyds durch das dreiwerthige Radical PO ersetzt. Man erhält die Verbindung als gelblich weissen, flockig gelatinösen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag, indem man die Lösung eines Ferrisalzes durch gewöhnliches phosphorsaures Natron fällt.

Durch Fällung von Eisenchloridlösung mit pyrophosphorsaurem Natron erhält man das Salz: $\overset{III}{Fe}_4(P_2O_7)_3 + 9H_2O$. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren, in Ammoniak und in phosphorsaurem und pyrophosphorsaurem Natron, indem sich in letzterem Falle lösliche Doppelsalze bilden (s. unten).

Basische phosphorsaure Ferrisalze von verschiedener Zusammensetzung sind in mehreren Mineralien und Eisenerzen enthalten, so im Raseneisenstein oder Sumpferz, im Grüneisenerz, Delvauxit etc.

Ferriarsenit.

Arsenigsaures Eisenoxyd. Ferriarsenit entsteht als basisches Salz beim Schütteln von frisch gefälltem Ferrihydroxyd mit wässeriger arseniger Säure. Es ist unlöslich in Wasser und Essigsäure. Auf der Bildung dieses Salzes und seiner Unlöslichkeit beruht die Wirksamkeit des frisch gefällten Ferrihydroxydes als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen (s. S. 311).

Kieselsaures Eisenoxyd. Ferrisilicat. Ferrisilicate sind ein Bestandtheil zahlreicher Mineralien: des Hisingerits, Anthosiderits, Glaukonits, Stilpnomelans u. s. w.

Ein kohlensaures Eisenoxyd ist nicht bekannt.

Eisenoxyddoppelsalze.

Eisenoxyddoppelsalze. Die Eisenoxydsalze bilden mit anderen Salzen häufig Doppelsalze, die zuweilen das merkwürdige Verhalten zeigen, dass in ihnen die Eigenschaften des Eisens so verdeckt oder maskirt sind, dass selbes durch die gewöhnlichen Reagentien nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die wichtigsten dieser Doppelsalze sind folgende:

Eisenalaun.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Kali, Eisenalaun: $\overset{III}{Fe}\overset{I}{K}(SO_4)_2 + 12H_2O$. Dieses Salz, dessen schon S. 593 Erwähnung geschah, bildet blass amethystfarbene Octaëder, von derselben Form wie die des Alauns.

Wasser ist es löslich, aber die Lösung zersetzt sich schon bei einer mperatur von + 30°.

Es wird durch Krystallisation aus den gemengten Lösungen von rrisulfat mit schwefelsaurem Kali erhalten. Auch ein Ammonium-enalaun kann dargestellt werden.

Ferrinatriumpyrophosphat.

Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natron. Ferrinatriumpyro-osphat: $3\overset{III}{Fe_4}P_2O_7 + 2Na_4P_2O_7 + 7H_2O_1$, wird durch Kochen von rophosphorsaurem Eisenoxyd mit einer zur vollkommenen Lösung unzu-chenden Menge von pyrophosphorsaurem Natron und Fällen des Fil-tes durch Weingeist erhalten. Dieses Salz ist leicht löslich; die sung ist farblos, wird durch die gewöhnlichen Fällungsmittel des senoxyds nicht gefällt, und besitzt nicht den widerlich eisenhaften schmack der übrigen Eisensalze.

Seine Auflösung, durch Lösen von Ferripyrophosphat in einer wässe-gen Lösung von Natriumpyrophosphat dargestellt, wird, in der Regel t Kohlensäure imprägnirt, als Arzneimittel angewendet (pyrophosphor-ures Eisenwasser).

Erkennung der Eisenoxydsalze.

Erkennung der Eisenoxydsalze. Die neutralen Eisenoxyd-lze sind meist farblos, die zahlreich vertretenen basischen gelb oder h gefärbt. Die in Wasser löslichen lösen sich mit charakteristisch hgelber Farbe auf und besitzen einen herben, zusammenziehenden schmack; sie röthen Lackmus. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, nn dieselbe flüchtig ist. Die neutralen Salze zerfallen beim Kochen t Wasser häufig in ein unlösliches basisches Salz und in ein saures, lches gelöst bleibt. — Kali, Natron, Ammoniak, sowie kohlensaure kalien fällen aus den Ferrisalzen Ferrihydroxyd; Ferrocyankalium er-ugt einen charakteristischen dunkelblauen Niederschlag von Berliner au; Ferridcyankalium dagegen nur eine dunkle Färbung. Gerbsäure wirkt einen schwarzblauen Niederschlag. Schwefelwasserstoff reducirt e Ferrisalze zu Ferrosalzen, wobei freie Schwefelsäure gebildet wird id Schwefel sich abscheidet:

$$\overset{II}{Fe_2}(SO_4)_3 + H_2S = 2\overset{III}{Fe}SO_4 + H_2SO_4 + S.$$

Auch durch Zink, Eisen oder Schwefeldioxyd werden die Eisenoxyd-lze zu Eisenoxydulsalzen reducirt.

Eisenoxydoxydul.

$FeO, Fe_2O_3 = Fe_3O_4$. Moleculargewicht = 232.

Eigenschaften des natürlichen.

Es kommt in der Natur als Magneteisenstein (Magnetit) vor. ieser bildet entweder vollkommen ausgebildete blauschwarze, oder rein senschwarze, regelmässige Octaëder, oder derbe, körnige oder endlich ich wohl krystallinische blätterige Massen von muscheligem Bruche. Der

Magnetit hat mehr oder minder ausgesprochenen Metallglanz, ist undurchsichtig und lässt sich zu einem schwarzen Pulver zerreiben. Specif. Gewicht 4,9 bis 5,2. Er ist leichter schmelzbar als Eisen. Seinen Namen hat er daher erhalten, weil er stark magnetisch ist. *Der natürliche Magnet ist dieses Mineral.* In Chlorwasserstoffsäure ist das Eisenoxyduloxyd löslich; die Lösung verhält sich wie ein Gemenge von Ferrosalz und Ferrisalz. Dies ist der Grund, warum wir diese Verbindung nicht als eine besondere Oxydationsstufe des Eisens ansprechen, sondern als eine Verbindung von Eisenoxyd und Eisenoxydul. Löst man den Magnetit in Chlorwasserstoffsäure auf und giesst die Lösung in überschüssiges Ammoniak, so erhält man einen grünen Niederschlag, der beim Kochen schwarz und körnig wird und getrocknet eine schwarzbraune, spröde, zu einem dunkelbraunen Pulver zerreibliche, stark magnetische Masse darstellt, welche als das Hydrat des Eisenoxyduloxyds betrachtet werden kann und die Zusammensetzung: $FeO, Fe_2O_3 + H_2O = Fe(OH)_2Fe_2O_3$ besitzt. An der Luft erhitzt verwandelt sie sich in Eisenoxyd.

Das Oxyd, welches sich beim Verbrennen des Eisens im Sauerstoffgase bildet, ist ebenfalls Eisenoxydoxydul, ebenso erhält man es, wenn man Wasserdampf über glühendes Eisen leitet (s. S. 63). In den Krystallformen des natürlichen Magnetits erhält man es durch Einwirkung von Borsäure auf Eisenfluorid in sehr hoher Temperatur oder wenn man bei Rothgluth einen langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas über Eisenoxydul leitet.

Der sogenannte *Glühspan* und der *Eisenhammerschlag* sind Verbindungen oder Gemenge von Eisenoxydul mit Eisenoxyd, welchen zum Theil die Formel: $6FeO, Fe_2O_3$ beigelegt werden kann; der *Aethiops martialis* der Pharmacie ist ein Gemenge von Eisenoxydul und Eisenoxyd.

Der Magneteisenstein bildet namentlich in Schweden und Norwegen mächtige Lager und ist eines der wichtigsten Eisenerze, aus dem man das beste Eisen gewinnt.

Eisentrioxyd.

FeO_3.

Diese Formel entspricht einem supponirten, aber nicht dargestellten Anhydride des Eisensäurehydrats, welches aber ebenfalls im freien Zustande nicht bekannt ist. In dem Eisentrioxyd erscheint das Eisenatom *sechswerthig*. Von den Salzen der hypothetischen Eisensäure kennt man:

Eisensaures Kali.

Eisensaures Kali: $K_2\overset{VI}{Fe}O_4$, $\genfrac{}{}{0pt}{}{KO}{KO}\overset{VI}{Fe}O_2$, bildet sich beim Glühen von Eisen mit salpetersaurem Kali oder Kaliumsuperoxyd, bei der Einwirkung von Chlor auf in concentrirter Kalilauge vertheiltes Eisenoxyd,

dlich auf galvanischem Wege, wenn man vermittelst Gusseisen den lvanischen Strom durch eine Lösung von Kalihydrat leitet.

Es bildet dunkelrothe, kleine prismatische Krystalle, die isomorph it denen des schwefelsauren Kalis sind, und in Wasser sich mit intensiv rschrother Farbe lösen; die Lösung zersetzt sich aber sehr bald unter scheidung von Eisenhydroxyd und Sauerstoff. Das Natronsalz verhält h ebenso.

Eisensaurer Baryt

Eisensaurer Baryt: $BaFeO_4$, $\overset{II}{Ba}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\overset{VI}{Fe}O_2$, wird durch Zusatz von lorbaryum zu einer Lösung des Kalisalzes, in Gestalt eines rothen ederschlages erhalten. Dieses Salz ist in Wasser unlöslich und ziemh beständig.

Um die Bildung von Eisensäure zu demonstriren, eignet sich ganz besonrs nachstehendes Verfahren: Ein inniges Gemenge von 1 Thl. *Ferrum limatum* d 2 Thln. Salpeter wird in einem kleinen Glaskölbchen mittelst einer kräftigen slampe stark erhitzt. Alsbald geht die Vereinigung unter Erglühen der Masse r sich. Man lässt die geschmolzene Masse erkalten und übergiesst sie dann t Wasser, wobei eine tiefrothe Lösung von eisensaurem Kali erhalten wird.

Haloidsalze des Eisens.

Mit Chlor verbindet sich das Eisen in zwei Verhältnissen. Diese rbindungen sind:

$$\overset{II}{Fe}Cl_2 = \text{Eisenchlorür},$$
$$\overset{III}{Fe}Cl_3 = \text{Eisenchlorid}.$$

In ersterer Verbindung fungirt das Eisen als zwei-, in letzterer als eiwerthiges Metall. Das Eisenchlorür entspricht den Eisenoxydul-ler Ferrosalzen, das Eisenchlorid den Eisenoxyd- oder Ferrisalzen.

Eisenchlorür.

Eisenchlorür. Ferrochlorid: $\overset{II}{Fe}Cl_2$, bildet eine weisse Masse ler weisse, talkartige Schuppen, die in der Rothglühhitze schmelzen d beim Erkalten wieder krystallisiren, in stärkerer Hitze flüchtig erden und in glänzenden Blättchen sublimiren. Es löst sich leicht in asser auf und die concentrirte Lösung setzt in der Kälte blassgrüne rystalle von der Zusammensetzung: $FeCl_2 + 4H_2O$ ab. Die Lösung sitzt eine blassgrüne Farbe und die Reactionen eines Oxydulsalzes.

Wasserfrei erhält man es am besten durch Glühen von Eisen in nem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas oder auch durch Glühen n Eisen mit Chlorammonium; das wasserhaltige durch Auflösen von isen in Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen bei Luftabschluss.

Eisenchlorid.

Eisenchlorid. Ferrichlorid: $\overset{III}{Fe}Cl_3$. Man erhält diese Verndung wasserfrei durch Erhitzen von Eisen in einem Strome von geocknetem Chlorgase in metallglänzenden, eisenschwarzen, irisirenden

Krystallblättchen, die über 100° erhitzt, sich verflüchtigen und sublimiren. Es ist in Wasser so leicht löslich, dass es an der Luft zerfliesst. Die Lösung besitzt eine rothgelbe Farbe und verhält sich in seinen Reactionen wie ein Eisenoxydsalz. In der Kälte setzt sich aus der concentrirten Lösung ein wasserhaltiges Eisenchlorid von der Formel $FeCl_3 + 6 H_2O$ ab, welches gelbe, strahlige Krystallmassen darstellt. Auch in Alkohol und Aether ist es löslich. Sehr verdünnte wässerige Eisenchloridlösungen erwärmt, zeigen die Erscheinungen der Dissociation; sie zerfallen in freie Salzsäure und Eisenoxyd, welches aber gelöst bleibt. Unterwirft man solche Lösungen der Dialyse, so dialysirt Salzsäure und colloidales lösliches Eisenoxyd bleibt zurück.

Wird Eisenchlorid im Wasserdampfe geglüht, so setzt es sich in Chlorwasserstoffsäure und krystallinisches, dem Eisenglimmer gleichendes Eisenoxyd um:

$$2 FeCl_3 + 3 H_2O = 6 HCl + Fe_2O_3.$$

Durch Auflösen von Eisen in Königswasser oder von Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure bildet sich ebenfalls Eisenchlorid, welches nach dem Verdampfen der Lösung entweder in Krystallen oder als eine braune Masse zurückbleibt.

Liquor ferri sesquichlorati.

Der *Liquor ferri sesquichlorati* der Pharmacopoeen enthält etwa 15 Proc. Eisenchlorid. Er wird meist äusserlich bei Blutungen als Adstringens angewendet. Die *Tinctura nervina Bestuscheffii* ist eine Auflösung von Eisenchlorid in einem Gemische von Weingeist und Aether. Dem Lichte ausgesetzt, verwandelt sich ein Theil des Chlorids in Chlorür, wodurch die braungelbe Farbe sich in eine hellgelbe verändert. Sie wird innerlich angewendet und verbindet mit den blutverbessernden Eigenschaften der Eisenpräparate die flüchtig erregenden Wirkungen des Aetherweingeistes.

Eisensalmiak.

Der Eisensalmiak (*Flores salis ammoniaci martiales*) ist ein Gemenge von Eisenchlorid und Salmiak.

Eisenjodür.

Eisenjodür. Ferrojodid: $\overset{II}{Fe}J_2$, ist eine braune, in der Rothglühhitze schmelzende, bei noch höherer Temperatur flüchtige Masse, welche aus der wässerigen Lösung in blassgrünen Krystallen mit Krystallwasser, $FeJ_2 + 4 H_2O$ anschiesst. Das Eisenjodür zersetzt sich an der Luft, unter Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von Eisenoxyd, sowohl für sich als auch in der Lösung sehr leicht. Es wird am einfachsten in Auflösung erhalten, indem man Eisenfeile und Jod mit Wasser übergiesst. Die erhaltene Lösung mit Milchzucker eingedampft, liefert das unter dem Namen *Ferrum jodatum saccharatum* bekannte pharmaceutische Präparat.

Eisenjodid.

Eisenjodid. Ferrijodid: $\overset{III}{Fe}J_3$, ist nur in Lösung bekannt und wird erhalten, indem man in gelöstem Eisenjodür Jod auflöst. Eine braunrothe, nach Jod riechende Flüssigkeit.

Das Verhalten der Brom- und Fluorverbindungen des Eisens, so wie ihre Formeln sind denen der Eisenchlorverbindungen analog.

Verbindungen des Eisens mit Schwefel.

Auch mit Schwefel verbindet sich das Eisen in mehreren Verhältnissen. Zwei davon sind den Oxyden des Eisens proportional. Diese Verbindungen sind:

FeS = Einfach-Schwefeleisen,
Fe_2S_3 = Anderthalb-Schwefeleisen,
FeS_2 = Zweifach-Schwefeleisen.

Einfach-Schwefeleisen.

Einfach-Schwefeleisen. Ferrosulfid: FeS, ist eine graugelbe, metallglänzende oder grauschwarze, in Wasser unlösliche Masse, die sich aber an feuchter Luft sehr rasch zu Ferrosulfat oxydirt und mit Säuren Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Bei der Oxydation des Einfach-Schwefeleisens an der Luft findet bedeutende Temperaturerhöhung statt. Bei Luftabschluss geglüht, wird es nicht zersetzt; an der Luft erhitzt, verwandelt es sich in Ferrosulfat; bei stärkerem Erhitzen entweicht Schwefeldioxyd und Eisenoxyd bleibt zurück.

Kleine Mengen von Einfach-Schwefeleisen finden sich im Meteoreisen. Man erhält es künstlich: durch directe Vereinigung des Eisens mit Schwefel bei höherer Temperatur, durch Eintauchen von glühendem Stabeisen in geschmolzenen Schwefel, durch Schmelzen von Eisenfeile mit Schwefel; auf nassem Wege durch Fällung der Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit Schwefelammonium.

Das auf trockenem Wege erhaltene Einfach-Schwefeleisen wird in Laboratorien zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas (s. S. 203) benutzt.

Anderthalb-Schwefeleisen.

Anderthalb-Schwefeleisen. Eisensesquisulfid: Fe_2S_3, wird von einigen Chemikern im Kupferkies, einem Mineral von der Formel Fe_2S_3, Cu_2S angenommen, während dieses nach anderen der Formel $FeS + CuS$ entsprechend zusammengesetzt sein soll.

Künstlich erhält man es durch Glühen von Einfach-Schwefeleisen mit Schwefel, oder indem man Schwefelwasserstoffgas über auf 100° erwärmtes Eisenoxyd leitet. Es ist eine graugelbe, metallische Masse, welche mit verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoff entwickelt, während sich Ferrosulfat auflöst und Zweifach-Schwefeleisen zurückbleibt:

$$Fe_2S_3 + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S + FeS_2.$$

Aus diesem Verhalten hat man den Schluss gezogen, dass diese Verbindung nicht als eine besondere Schwefelungsstufe, sondern als FeS, FeS_2 aufzufassen sei.

Zweifach-Schwefeleisen: a) Pyrit.

Zweifach-Schwefeleisen: $\overset{IV}{Fe}S_2$. Dieser Körper gehört zu den in der Natur am häufigsten vorkommenden Eisenverbindungen. Es ist

nämlich der **Eisenkies**- oder **Schwefelkies** (**Pyrit**) der Mineralogen. Dieses Mineral krystallisirt in messinggelben, metallglänzenden, regulären Würfeln oder davon abgeleiteten Formen, ist oft so hart, dass es am Stahle Funken giebt, nicht magnetisch und hat ein Volumgewicht von 5,0. Von verdünnten Säuren wird es nicht angegriffen. Beim Glühen verliert es ein Dritttheil seines Schwefels und verwandelt sich in eine dem Eisenoxydoxydul proportional zusammengesetzte Verbindung: $Fe_3 S_4 = Fe S, Fe_2 S_3$. Die Eigenschaft des Schwefelkieses, beim Erhitzen unter Luftabschluss Schwefel auszugeben, benutzt man zur Gewinnung des Schwefels (s. S. 171) aus diesem Mineral.

b) Markasit. Das Zweifach-Schwefeleisen ist dimorph; es kommt in noch einer Varietät in der Natur vor, welche in Krystallen des rhombischen Systems auftritt und als **Strahl**- oder **Speerkies** (**Markasit**) bezeichnet wird. Der Strahlkies ist besonders ausgezeichnet durch die Eigenschaft, an feuchter Luft sehr rasch zu verwittern und sich zu schwefelsaurem Eisenoxydul und freier Schwefelsäure zu oxydiren. Da diese Oxydation mit einer sehr bemerkbaren Wärmeentwickelung verbunden ist, so erklärt sich hieraus die Thatsache, dass Steinkohlenlager, welche viel Speerkies enthalten, zur Selbstentzündung sehr geneigt sind. Wegen der Eigenschaft, sich von selbst in Eisenvitriol und freie Schwefelsäure zu verwandeln, wird der Pyrit und Markasit zur fabrikmässigen Gewinnung von Eisenvitriol und Alaun aus dem pyrithaltigen Alaunschiefer (s. S. 591) benutzt. Der so erzeugte Eisenvitriol wird zum Theil zur Darstellung von Nordhäuser Schwefelsäure (s. S. 186) und Colcothar verwendet.

Künstlich erhält man Zweifach-Schwefeleisen, indem man Eisenoxyd bei einer über 100° reichenden Temperatur einem Schwefelwasserstoffgasstrome aussetzt; auch wohl durch Erhitzen von Einfach- oder Anderthalb-Schwefeleisen in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas. Es bildet sich auch häufig, wenn die Lösungen von Ferrosulfat mit organischen Stoffen längere Zeit in Berührung sind, wobei letztere als Reductionsmittel wirken. Möglicherweise bildete sich der in Steinkohlenlagern so häufig vorkommende Schwefelkies auf diese Weise.

Magnetkies. Eine andere in der Natur vorkommende Schwefelverbindung des Eisens ist der sogenannte **Magnetkies** (**Pyrrhotin**). Wahrscheinlich ist er eine Verbindung von Einfach-Schwefeleisen mit Anderthalb- oder Zweifach-Schwefeleisen. Die Zusammensetzung bewegt sich zwischen $Fe_6 S_7$ bis $Fe_{11} S_{12}$. Der Magnetkies krystallisirt im hexagonalen Systeme, ist von bronzegelber Farbe, hat Metallglanz und ist magnetisch.

Verbindungen des Eisens mit den übrigen Metalloiden.

Das Eisen verbindet sich auch mit **Kohlenstoff**, **Phosphor**, **Silicium**, **Stickstoff** und **Selen**. Die Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff, Phosphor, Silicium und Stickstoff sind in den verschie-

denen Sorten des metallurgisch ausgebrachten Eisens enthalten und bedingen die Qualität derselben, wie bereits weiter oben erörtert wurde, mehr oder minder wesentlich. Sie sind aber im isolirten Zustande noch sehr wenig gekannt. Stickstoffeisen, Fe_5N_2, erhält man bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf wasserfreies Eisenchlorür in der Rothgluth, als eine metallische weisse bis graue Masse, welche ähnlich wie Stahl, leicht und dauernd magnetisch wird und mit Kohle geglüht, in eine dem Stahl ähnliche Substanz übergeht. Ob eine Wasserstoffverbindung des Eisens existirt, ist noch zweifelhaft.

Legirungen des Eisens.

Legirungen des Eisens. Das Eisen lässt sich zwar mit den meisten übrigen Metallen zusammenschmelzen, allein diese Legirungen haben kein praktisches Interesse, da sie in der Technik keine Anwendung finden.

Nickel.

Symb. Ni. Atomgewicht = 58. Volumgewicht = 8,8. Vorwiegend zwei-, aber auch drei- und vierwerthig.

Eigenschaften.

Das Nickel ist ein Metall von grauweisser, etwas ins Gelbliche ziehender Farbe, von vollkommenem Metallglanze, politurfähig, ungefähr so hart wie Eisen und wie dieses hämmerbar und ductil; es lässt sich nämlich zu Platten auswalzen und hämmern und zu ziemlich feinen Drähten ausziehen. Es ist beinahe ebenso magnetisch wie das Eisen, schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie das Stabeisen, und gehört daher zu den schwerschmelzbaren und strengflüssigen Metallen. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, hält sich auch an feuchter Luft lange unverändert, und hat sonach eine geringere Neigung, Sauerstoff aufzunehmen als das Eisen. In Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es unter Entwickelung von Wasserstoff schwerer löslich als Eisen, dagegen wird es von verdünnter Salpetersäure leicht gelöst.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Nickel gehört zu den selteneren Metallen. Gediegen findet es sich als constanter Begleiter des Eisens im Meteoreisen. Von seinen Verbindungen kommen besonders die mit Schwefel, Arsen und Antimon im Mineralreiche vor. Die wichtigsten werden weiter unten Erwähnung finden.

Darstellung.

Darstellung. Im Kleinen erhält man Nickel durch Reduction seiner Oxyde in einem Strome von Wasserstoffgas als graues, pyrophorisches Pulver, ferner durch heftiges Glühen von oxalsaurem Nickel oder durch Reduction seiner Oxyde mittelst Kohle in Weissglühhitze im geschmolzenen Zustande. Seine hüttenmässige Gewinnung ist ein sehr verwickelter Process, auf den hier näher einzugehen nicht der Ort ist.

Das Nickel ist ein wesentlicher Bestandtheil technisch wichtiger Legirungen; ferner werden eiserne oder stählerne Gegenstände jetzt

sehr häufig mit auf galvanischem Wege erzeugten Ueberzügen von Nickel versehen, wodurch sie vor Rost geschützt werden und zugleich ein sehr hübsches, an Silber erinnerndes Aussehen gewinnen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Nickel wurde 1731 von Cronstedt und Bergmann als eigenthümliches Metall erkannt.

Verbindungen des Nickels mit Sauerstoff.

Es sind zwei Verbindungen des Nickels mit Sauerstoff bekannt, nämlich:

$$NiO = \text{Nickeloxydul},$$
$$Ni_2O_3 = \text{Nickeloxyd}.$$

Nickeloxydul.

NiO.

Moleculargewicht = 74.

Nickeloxydul.

Künstlich dargestellt ist es ein grünlich-graues, in Wasser unlösliches, nicht magnetisches Pulver. Das natürlich vorkommende, als Bunsenit bezeichnete Nickeloxydul tritt zuweilen in olivengrünen, kleinen octaëdrischen Krystallen auf; auch künstlich können solche erhalten werden. An der Luft oxydirt sich das Nickeloxyd nicht höher, durch Kohle und Wasserstoff wird es in der Hitze reducirt.

Es wird durch Glühen des Nickeloxydulhydrats oder des kohlensauren Nickels dargestellt. In Krystallen erhält man es auf verschiedene Weise, so durch starkes Glühen von schwefelsaurem Nickel mit schwefelsaurem Kali, oder indem man Wasserdämpfe über das glühende Metall leitet. Auch beim Garmachen von nickelhaltigem Schwarzkupfer erzeugen sich zuweilen Krystalle von Nickeloxydul.

Nickeloxydulhydrat.

Nickeloxydulhydrat. Nickelhydroxyd: $\overset{II}{Ni}(OH)_2$, wird durch Fällung eines aufgelösten Nickelsalzes mit Kali oder Natron erhalten; es stellt einen blass apfelgrünen, flockigen Niederschlag dar, der in Wasser etwas löslich ist und nach dem Trocknen bei starkem Erhitzen sein Wasser verliert, indem er sich in reines Nickeloxydul verwandelt.

Schwefelsaures Nickel.

Schwefelsaures Nickeloxydul. Nickelsulfat: $\overset{II}{Ni}SO_4 + 7H_2O$, bildet durchsichtige, schön smaragdgrüne Krystalle, deren Form, wenn das Salz aus neutralen Lösungen krystallisirt, die des Bittersalzes und Zinkvitriols (rhombisches System) ist, während aus sauren Lösungen quadratische Krystalle mit 6 Mol. Krystallwasser anschiessen; bei 50^0 bis 70^0 krystallisiren Krystalle des monoklinen Systems mit gleichfalls 6 Mol. Krystallwasser. — Das Salz verwittert an der Luft und wird da-

bei undurchsichtig; durch Erhitzen verliert es sein sämmtliches Krystallwasser und wird zu hellgelbem, wasserfreiem Salze, bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt. In Wasser ist es leicht löslich; es wirkt giftig.

Es wird durch Auflösen von Nickel, Nickeloxydul oder kohlensaurem Nickel in verdünnter Schwefelsäure und Krystallisation der Lösung erhalten.

Haloidsalze des Nickels; sie entsprechen den Oxydulsalzen und verhalten sich auch wie diese. Das wichtigste ist:

Chlornickel.

Chlornickel: $\overset{II}{Ni}Cl_2$. Dasselbe bildet im wasserfreien Zustande, so wie es durch Glühen in einem Strome von Chlorgas erhalten wird, gelbe, glänzende, dem Musivgolde ähnliche Krystallschuppen. Wird das wasserfreie Salz durch Abdampfen der Lösung von Nickel in Chlorwasserstoffsäure gewonnen, so stellt es eine braungelbe Masse dar, die bei Luftausschluss sublimirt werden kann, ohne zu schmelzen, und sich in Wasser unter Erwärmung mit grüner Farbe löst. Aus der Lösung scheidet es sich beim Concentriren in prismatischen, sechsseitigen, schön grünen Krystallen als $NiCl_2 + 6H_2O$ ab.

Erkennung.

Erkennung der Nickelsalze. Die Nickelsalze und ihre Auflösungen haben eine charakteristische hellgrüne Farbe. Im wasserfreien Zustande sind sie meistens gelb. Die in Wasser löslichen röthen Lackmus, schmecken herbe metallisch und wirken brechenerregend. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn dieselbe flüchtig ist. Aus den Auflösungen derselben reducirt hineingestelltes Zink metallisches Nickel, auch durch den galvanischen Strom werden sie sehr leicht zersetzt.

Kali und Natron bewirken einen hellgrünen, im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von Nickelhydroxyd, der aber in Ammoniaksalzen löslich ist. Durch Ammoniak erleiden nur neutrale Lösungen eine schwache Trübung, welche bei grösserem Zusatz von Ammoniak wieder verschwindet, wobei die Flüssigkeit blau wird; in sauren oder ein Ammoniaksalz enthaltenden Lösungen bringt Ammoniak keinen Niederschlag hervor. Schwefelwasserstoff bringt in sauren Lösungen keinen Niederschlag hervor, dagegen fällt Schwefelammonium schwarzes Schwefelnickel, das in verdünnter Salzsäure und concentrirter Essigsäure kaum, in Königswasser und Salpetersäure leicht löslich ist. Salpetrigsaures Kali bewirkt unter Zusatz von Essigsäure selbst in concentrirten Lösungen keine Fällung (Trennung von Kobaltsalzen). Borax und Phosphorsalz lösen Nickeloxydulverbindungen in der Oxydationsflamme zu rothbraunen und röthlichgelben Gläsern auf; in der Reductionsflamme wird das Boraxglas von reducirtem Nickel grau und trübe.

Nickeloxyd.

Ni_2O_3.

Moleculargewicht = 164.

Eigenschaften.

Das Nickeloxyd ist ein schwarzes, unlösliches Pulver, welches beim Glühen Sauerstoff abgiebt und sich in Oxydul verwandelt. Mit Salpeter- und Schwefelsäure behandelt, entwickelt es gleichfalls Sauerstoff und löst sich dann als Nickeloxydulsalz, mit Salzsäure entwickelt es Chlor und löst sich als Einfach-Chlornickel. Da die sogenannten Superoxyde auf gleiche Weise behandelt, ein ähnliches Verhalten zeigen, so ist das Nickeloxyd seinem chemischen Charakter nach als Superoxyd zu betrachten. In wässerigem Ammoniak löst es sich unter Entwickelung von Stickstoff als Oxydul auf. Man erhält es durch vorsichtiges Erhitzen des salpetersauren Nickels.

Das Nickeloxydhydrat, $\overset{III}{Ni}(OH)_3$, erhält man als schwarzen Niederschlag durch Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser vertheiltes Nickeloxydulhydrat oder durch Behandlung eines Nickeloxydulsalzes mit unterchlorigsaurem Natron. Den oben genannten Einwirkungen unterzogen, verhält es sich wie das Nickeloxyd.

Verbindungen des Nickels mit Schwefel.

Einfach-Schwefelnickel.

Einfach-Schwefelnickel: NiS, findet sich als Haarkies oder Millerit, ein grau- bis messinggelbes, metallglänzendes, im hexagonalen Systeme krystallisirendes Mineral. Auch viele Pyrite und Kupferkiese enthalten geringe Mengen von Einfach-Schwefelnickel beigemengt.

Zweifach-Schwefelnickel.

Zweifach-Schwefelnickel: NiS_2, ist ein Bestandtheil des unter dem Namen Nickelglanz bekannten Minerals, einer Verbindung des Zweifach-Schwefelnickels mit Nickelarsen: $NiS_2, NiAs_2$ und des Nickelantimonglanzes: $NiS_2, NiSb_2$.

Beide Schwefelungsstufen des Nickels können auch künstlich dargestellt werden. Einfach-Schwefelnickel erhält man auf nassem Wege als schwarzen, in verdünnten Säuren sehr wenig löslichen Niederschlag, indem man Nickelsalze mittelst Schwefelammonium fällt.

Nickel und Arsen.

Nickel und Arsen. Verbindungen von Nickel und Arsen finden sich im Mineralreiche als Rotharsennickel: NiAs und Weissarsennickel (Chloanthit): $NiAs_2$.

Nickel und Antimon.

Nickel und Antimon finden sich im Mineralreiche als Antimonnickel: NiSb, und Nickelantimonglanz, letzterer eine Verbindung von Schwefelnickel mit Antimonnickel: $NiS_2, NiSb_2$ (s. oben).

Legirungen des Nickels.

Packfong, Argentan.

Das Nickel legirt sich leicht mit anderen Metallen. Technisch angewandte Legirungen des Nickels sind Packfong, Neusilber oder Argentan und Alfenide. Packfong und Argentan sind Legirungen von Kupfer, Zink und Nickel; Alfenide enthält dieselben Metalle, aber in anderen Gewichtsverhältnissen. Die Schweizer-Scheidemünzen und die deutschen Scheidemünzen sind ebenfalls aus einer nickelhaltigen Legirung angefertigt. Die Legirung der Schweizer-Scheidemünzen enthält Kupfer, Zink, Nickel und Silber, jene der Reichsscheidemünzen Nickel mit Kupfer. Das Neusilber hat Farbe und Klang des Silbers und wird zu sehr verschiedenen Geräthschaften verarbeitet. Es ist nicht rathsam, aus demselben, wie es wohl geschieht, Löffel und andere Essgeräthe darzustellen, da die Legirung sich leicht oxydirt, namentlich bei Gegenwart freier Säuren, und die Kupfer-, Zink- und Nickelsalze gefährliche Gifte sind. Gewöhnlich werden jedoch die aus Neusilber gefertigten Essgeräthe mit einem auf galvanischem Wege hergestellten Ueberzuge von metallischem Silber versehen.

Kobalt.

Symb. Co. Atomgewicht = 59. Volumgewicht = 8,5. Vorwiegend zweiwerthig.

Eigenschaften.

Das Kobalt ist ein stahlgraues Metall von vollkommenem Metallglanze, sehr politurfähig, hart und spröde; namentlich das mit geringen Mengen von Kohle, Mangan und anderen Stoffen verunreinigte Metall hat sehr wenig Dehnbarkeit, während das vollkommen reine ductiler ist. Es schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie Gusseisen und ist stark magnetisch. An trockener Luft ist es unveränderlich, an feuchter überzieht es sich allmählich mit einer Oxydschicht. Im glühenden Zustande zersetzt es das Wasser; beim heftigen Erhitzen an der Luft oxydirt es sich unter Feuererscheinung. Von Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es unter Wasserstoffgasentwickelung, jedoch langsamer wie Eisen, aufgelöst. Von Salpetersäure wird es leicht aufgelöst.

Vorkommen.

Vorkommen. Gediegenes Kobalt findet sich, wenngleich in sehr zurücktretender Menge, im Meteoreisen; sonst findet es sich in der Natur nur vererzt, namentlich an Arsen und Schwefel gebunden, auch sind viele Nickelerze kobalthaltig. Die wichtigsten Kobalterze sind der Speiskobalt, Kobaltkies und Kobaltglanz.

Darstellung.

Darstellung. Wird im Kleinen in ähnlicher Weise dargestellt wie das Nickel. Durch Reduction seiner Oxyde im Wasserstoffgasstrome bei hoher Temperatur erhält man es als schwarzgraues pyrophorisches Pulver,

welches sich an der Luft sogleich entzündet; durch Reduction seiner Oxyde mit Kohle bei Weissglühhitze und durch heftiges Glühen von oxalsaurem Kobalt aber im compacten Zustande.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Kobalt wurde 1735 von Brandt, jedoch in unreinem Zustande, dargestellt. Methoden zu seiner Reindarstellung und namentlich auch seiner Scheidung von Nickel wurden von Liebig und Wöhler angegeben. Die Kobalterze und ihre Eigenschaft, Glasflüsse blau zu färben, waren bereits den Alten bekannt.

Das Kobalt findet als Metall keine Anwendung.

Verbindungen des Kobalts mit Sauerstoff.

Das Kobalt bildet mit Sauerstoff zwei selbständige Oxyde:

$$CoO = \text{Kobaltoxydul},$$
$$Co_2O_3 = \text{Kobaltoxyd}.$$

Ausserdem existirt eine chemische Verbindung von Oxyduloxyd, das Kobaltoxydoxydul, $CoO, Co_2O_3 = Co_3O_4$.

Kobaltoxydul.

CoO.

Moleculargewicht = 75.

Eigenschaften.

Das Kobaltoxydul ist ein graugrünes bis aschgraues, in Wasser nicht lösliches, unmagnetisches Pulver, welches unter Umständen auch wohl in quadratischen Tafeln krystallisirt. An der Luft ist es unveränderlich, durch Kohle und Wasserstoff wird es in der Hitze zu Metall reducirt. Mit Wasser bildet es ein Hydroxyd: $\overset{II}{Co}(OH)_2$. Durch Fällung eines Kobaltsalzes mit Kalilauge erhält man einen gallertartigen lavendelblauen Niederschlag: ein basisches Kobaltsalz, das beim Kochen leicht in rosenrothes Hydroxyd übergeht, welches getrocknet ein dunkelrosenrothes Pulver darstellt. Durch Glühen verliert es Wasser und geht in reines Kobaltoxydul über. Auch durch Glühen von kohlensaurem Kobalt bei Abschluss der Luft erhält man Kobaltoxydul. Es ist eine starke Salzbasis.

Kobaltoxyd.

$\overset{II}{Co_2}O_3$.

Moleculargewicht = 166.

Eigenschaften.

Das Kobaltoxyd ist ein braunschwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, welches durch schwaches Glühen in Oxyduloxyd übergeht. Es ist auch als Hydroxyd: $\overset{III}{Co}(OH)_3$, darstellbar. Es verhält sich im Allge-

meinen wie das Nickeloxyd: bei der Einwirkung von Säuren in der Wärme wird Sauerstoff entwickelt und Kobaltoxydulsalze gebildet, in welchen das Kobalt als zweiwerthig auftritt; von Salzsäure wird es unter Chlorentwickelung aufgelöst. Es besitzt demnach gleichfalls den Charakter eines Superoxydes. Jedoch hat es auch schwach basische Eigenschaften; in der Kälte nämlich löst es sich auch in Säuren und es scheint dann nach Art des Eisenoxydes die Rolle einer dreisäurigen Basis zu spielen: $\overset{III}{Co}O_3\overset{I}{R}_3$, worin $\overset{I}{R}$ ein Atom eines einwerthigen Säureradicals bedeutet.

Man erhält es durch gelindes Glühen von salpetersaurem Kobalt; als Hydroxyd durch Behandlung des Oxydulhydroxydes mit unterchlorigsaurem Natron.

Kobaltoxyduloxyd.

Co_3O_4.

Moleculargewicht = 241.

Schwarzes Pulver oder grauschwarze, metallglänzende, mikroskopische Octaëder. Es ist unlöslich in Wasser, nicht magnetisch, hart und spröde. In Chlorwasserstoffsäure löst es sich unter Chlorentwickelung zu Kobaltchlorür auf und verhält sich dabei wie eine Verbindung von Kobaltoxyduloxyd.

Es wird durch schwaches Glühen von oxalsaurem und salpetersaurem Kobalt erhalten. Als gelbes Hydroxyd soll es durch allmähliche Oxydation des in Wasser vertheilten Oxydulhydroxydes an der Luft gebildet werden.

Die Kobaltoxyde werden wegen ihrer Eigenschaft, Glasflüsse blau zu färben, in der Technik zur Fabrikation blauer Gläser und namentlich zum Färben des Porcellans angewendet. Diese Farben werden auch in sehr hoher Hitze nicht zerstört.

Kobaltoxydulsalze. Kobaltosalze.

Wie aus der Beschreibung der Kobaltoxyde hervorgeht, besitzt nur das Kobaltoxydul den Charakter einer beständigen Salzbasis.

Von seinen Sauerstoffsalzen heben wir hervor:

Schwefelsaures Kobaltoxydul.

Schwefelsaures Kobaltoxydul. Kobaltosulfat: $\overset{II}{Co}SO_4 + 7H_2O$, $\overset{II}{Co}{}^{O}_{O}\overset{VI}{S}O_2 + 7H_2O$. Es stellt johannisbeerrothe, luftbeständige, monokline Krystalle dar, welche mit dem Eisenvitriol isomorph sind und einen schwach stechenden, metallischen Geschmack besitzen. Beim Er-

hitzen verlieren sie ihr Krystallwasser und werden rosenroth, beim Glühen entweicht auch die Säure, aber nur schwierig.

Es wird durch Auflösen des Metalls oder seines Oxyduls in Schwefelsäure erhalten.

Natürlich findet es sich als Kobaltvitriol.

Salpetersaures Kobalt.

Salpetersaures Kobaltoxydul. Kobaltonitrat: $\overset{II}{Co}(NO_3)_2 + 6H_2O$, $\overset{II}{Co}\genfrac{}{}{0pt}{}{ONO_2}{ONO_2} + 6H_2O$, bildet rothe, an feuchter Luft zerfliessliche, monokline Prismen, welche noch unter 100° schmelzen und bei fortgesetztem Erhitzen das Krystallwasser verlieren. Stärker erhitzt zersetzt es sich und es bleibt je nach der Temperatur Kobaltoxyd oder Kobaltoxyduloxyd im Rückstande.

Es wird durch Auflösen seines Metalls oder dessen Oxyduls in Salpetersäure dargestellt. Die Lösung dieses Salzes findet in den Laboratorien als Löthrohrreagens Anwendung.

Phosphorsaures Kobalt.

Phosphorsaures Kobaltoxydul. Kobaltophosphat: $\overset{II}{Co_3}(PO_4)_2$, $\overset{II}{Co_3}O_6(\overset{V}{P}O)_2$, ist ein hellrother, in Ammoniak und Säuren leicht löslicher Niederschlag, der durch Fällung eines löslichen Kobaltsalzes mit phosphorsaurem Natron erhalten wird. Es ist ein Bestandtheil des als Malerfarbe geschätzten Kobaltblaus (auch Thenard's Blau) geheissen. Man erhält dasselbe durch Vermischen des aus einem löslichen Kobaltsalze durch phosphorsaures Natron gefällten phosphorsauren Kobalts mit aus einer Alaunlösung durch kohlensaures Natron gefälltem Thonerdehydrat; die gemengten Niederschläge werden getrocknet und geglüht.

Thenard's Blau.

Arsensaures Kobalt.

Arsensaures Kobaltoxydul kommt im Mineralreiche als das unter dem Namen Kobaltblüthe oder Erythrin bekannte Mineral vor. Seine Formel ist: $Co_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$.

Kieselsaures Kobalt.

Kieselsaures Kobaltoxydul. Kobaltosilicat. Es ist ein Bestandtheil der durch Kobaltoxyde blau gefärbten Gläser. Die sogenannte Smalte ist ein fabrikmässig bereitetes Kobaltglas. Dasselbe wird auf den Blaufarbenwerken dargestellt: Die gerösteten Kobalterze, Zaffer oder Kobaltsafflor genannt, werden mit Quarzsand und Pottasche in einem Glasofen zusammengeschmolzen; das erhaltene geschmolzene Glas wird in Wasser abgelöscht, wodurch es mürbe wird und zerfällt, hierauf wird es auf Mühlen zerrieben und das erhaltene Pulver in Wasser geschlämmt, wodurch Sorten von verschiedener Feinheit und verschiedenem Werthe erzeugt werden. Die beste, kobaltreichste Sorte Smalte heisst Königsblau. Man benutzt die Smalte zum Blaufärben des Krystallglases, als Porcellanfarbe und zum Bläuen des Papieres und der Leinwand. Zu beiden letzteren Zwecken wird es aber gegenwärtig vom künstlichen Ultramarin immer mehr und mehr verdrängt.

Von den **Haloidsalzen** des Kobalts, welche den Oxydulsauerstoffsalzen entsprechen, erwähnen wir nur:

Chlorkobalt

Chlorkobalt, Kobaltchlorür: $\overset{II}{Co}Cl_2$. Es ist wasserfrei eine blaue, lockere Masse, die aus der Luft Wasser anzieht und sich dabei roth färbt. Es ist sublimirbar, in Wasser mit rosenrother Farbe löslich und krystallisirt beim Abdampfen der wässerigen Lösung in rothen luftbeständigen Prismen, die sechs Molecüle Krystallwasser enthalten. Sein Verhalten ist das der Kobaltoxydulsalze. Die wasserhaltige Verbindung wird durch Auflösen des Metalls oder seiner Oxyde in Chlorwasserstoffsäure erhalten; die wasserfreie durch Erhitzen von Kobalt im Chlorgase oder durch Abdampfen des wasserhaltigen zur Trockene und nachherige Sublimation im Chlorwasserstoffgasstrome.

Versetzt man die rosenrothe Auflösung des Chlorkobalts mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure oder mit Alkohol, so wird dieselbe tiefblau. Schreibt man mit jener Lösung auf Papier, so sind die Schriftzüge nach dem Trocknen unsichtbar, treten aber beim Erwärmen jedesmal mit blauer Farbe hervor, um dann beim Erkalten wieder zu verschwinden (sympathetische Dinte). In beiden Fällen beruht die Entstehung der Farbe auf der Bildung der wasserfreien blauen Verbindung.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigen Kobaltchlorür und die ihm entsprechenden Kobaltoxydulsalze gegen Ammoniak. In den Auflösungen dieser Salze, welche freie Säure enthalten, oder denen man Salmiak zugesetzt hat, erzeugt Ammoniak keine Fällung. Setzt man die rothen ammoniakalischen, Ammoniak-Doppelsalze enthaltenden Lösungen der Luft aus, so absorbiren sie Sauerstoff, wobei ihre Farbe zuerst ins Braune und dann ins Dunkelrothe übergeht. Nunmehr haben sich eigenthümliche Verbindungen gebildet, die man nach ihren Färbungen als Roseo-, Purpureo-, Luteo- und Xanthosalze unterscheidet und als Kobaltamine oder auch wohl aus Kobaltiaksalze zusammenfasst. Die Constitution dieser Verbindungen ist trotz zahlreicher Untersuchungen noch nicht aufgeklärt, oder es besteht wenigstens hierüber noch keine Uebereinstimmung. Nur um einen ungefähren Einblick in die Natur und Umwandlung dieser merkwürdigen Verbindungen zu verschaffen, finden nachstehende Reactionen Erwähnung.

Fügt man zur Lösung des Chlorkobalts Ammoniak, so löst sich das anfänglich gefällte Cobalthydroxyd im Ueberschusse des Ammoniaks wieder zu einer rothen Flüssigkeit auf, deren Farbe an der Luft durch Sauerstoffaufnahme allmählich in eine braune übergeht. Setzt man zur braun gewordenen Lösung Salzsäure, so fällt eine ziegelrothe krystallinische Verbindung von der Formel: $\overset{III}{Co}Cl_3, 5NH_3 + H_2O$, das Roseokobaltchlorid, heraus. Kocht man aber die braune Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich die Verbindung: $\overset{III}{Co}Cl_3, 5NH_3$, das Purpureokobaltchlorid, als rothes Pulver aus. Enthält die ammoniakalische rothe

Lösung viel Salmiak, so wird nach länger dauernder Einwirkung der atmosphärischen Luft auf Zusatz von Salzsäure eine gelbbraune Verbindung: $\overset{III}{Co}Cl_3$, $6\,NH_3$, das Luteokobaltchlorid, gefällt. Behandelt man die ammoniakalischen Lösungen von Roseokobaltsalzen mit salpetriger Säure, so erhält man die Xanthokobaltsalze. Dieselben können als Purpureokobaltsalze betrachtet werden, welche zu einem Dritttheil aus salpetrigsaurem Kobaltoxyd bestehen. Durch Nebeneinanderstellung der betreffenden Formeln werden diese Beziehungen veranschaulicht:

Purpureokobaltchlorid:

$$\overset{III}{Co}Cl_3,\ 5\,H_3N$$

Xanthokobaltchlorid:

$$\overset{III}{Co}\begin{cases}ONO\\Cl_2\end{cases},\ 5\,H_3N$$

Purpureokobaltsulfat:

$$\overset{III}{Co_2}\begin{cases}O_2SO_2\\O_2SO_2\\O_2SO_2\end{cases} + 10\,H_3N$$

Xanthokobaltsulfat:

$$\overset{III}{Co_2}\begin{cases}O_2(NO)_2\\O_2SO_2\\O_2SO_2\end{cases} + 10\,H_3N.$$

Da aus diesen Formeln nicht hervorgeht, welche Rolle das Ammoniak in diesen Verbindungen spielt, so können sie auch nicht als rationelle angesehen werden. Wie schon bemerkt, sollen sie nur beiläufig einen Einblick in die Natur und Aufeinanderfolge dieser Verbindungen verschaffen.

Reactionen.

Erkennung der Kobaltoxydulsalze; die Krystallwasser enthaltenden sind eigenthümlich roth, die wasserfreien meist blau gefärbt. Ihre Auflösungen sind bis zu bedeutender Verdünnung hellrosenroth; die neutralen röthen Lackmus schwach. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn diese flüchtig ist. Sie werden durch kaustische Alkalien blau, durch kohlensaure Alkalien pfirsichblüthenroth gefällt; ebensolche Niederschläge erzeugen phosphorsaure und arsensaure Alkalien. Ammoniak bewirkt in sauren oder ammoniaksalzhaltigen Lösungen gar keinen Niederschlag, der in neutralen Lösungen damit bewirkte ist in einem Ueberschusse des Fällungsmittels mit rother Farbe löslich, die an der Luft bald in eine braune übergeht. Gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium verhalten sich die Kobaltsalze, wie die Nickel- und auch Eisenoxydulsalze (S. 619, 631). Das durch Schwefelammonium gefällte Schwefelkobalt ist wie das Schwefelnickel in verdünnter Salzsäure kaum löslich. — Fügt man zu einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung eines Kobaltsalzes salpetrigsaures Kali, so scheidet sich nach einiger Zeit alles Kobalt als ein gelbes krystallinisches Doppelsalz von salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali: $\overset{III}{Co_3}(NO_2)_3$, $3\,KNO_2$, aus (Fischer's Salz). Dieses Salz ist für die Erkennung des Kobalts und insbesondere für seine Trennung von Nickel wichtig.

Verbindungen des Kobalts mit Schwefel und Arsen.

Mit Schwefel verbindet sich Kobalt in mehreren Verhältnissen. Diese sind:

$Co\,S$ = Einfach-Schwefelkobalt,
$Co_2\,S_3$ = Anderthalb-Schwefelkobalt,
$Co\,S_2$ = Zweifach-Schwefelkobalt.

Einfach-Schwefelkobalt: $Co\,S$, erhält man durch Fällung eines Kobaltsalzes mit Schwefelammonium als schwarzen, in verdünnter Salz- und Schwefelsäure kaum löslichen Niederschlag.

Anderthalb-Schwefelkobalt: $Co_2\,S_3$, bildet den Hauptbestandtheil des in der Natur vorkommenden Kobaltkieses (richtiger Kobaltnickelkieses), dessen allgemeine Zusammensetzung durch das Schema: $R\,S + R_2\,S_3$ ausgedrückt wird, worin $R = Ni$, Co und sehr wenig Eisen bedeutet. Dieses Mineral tritt in metallglänzenden, röthlich silberweissen, oft gelblich angelaufenen Octaëdern auf. — Das Anderthalb-Schwefelkobalt ist auch künstlich darstellbar.

Zweifach-Schwefelkobalt ist ein Bestandtheil des Kobaltglanzes, eines nach der Formel $Co\,S_2$, $Co\,As_2$ zusammengesetzten krystallisirten und zur Smaltebereitung verwendeten Minerals von röthlich silberweisser Farbe.

Kobalt und Arsen. Verbindungen des Kobalts mit Arsen finden sich im Mineralreiche als Speiskobalt, $Co\,As_2$, das gewöhnlichste Kobalterz, ferner als Arsenikkobaltkies, $Co\,As_3$; auch der schon erwähnte Kobaltglanz gehört hierher.

Das aus den Kobalterzen durch Röstung gewonnene unreine Kobaltoxydul führt die Namen Zaffer, Safflor oder Kobaltsafflor (s. S. 636). Es ist arsen- und nickelhaltig.

Das Kobalt liefert keine technisch angewandten Legirungen.

Mangan.

Symb. Mn. Atomgewicht = 55. Volumgewicht 7,14 bis 7,2. Zwei-, drei-, vier- sechs- und siebenwerthig.

Eigenschaften.

Das Mangan besitzt die Farbe der helleren Roheisensorten, hat einen röthlichen Schimmer, ist metallglänzend und sehr politurfähig, sehr spröde, schwach magnetisch, seine Härte ist so bedeutend, dass es Glas und Stahl ritzt. Beim Erhitzen an der Luft läuft es mit ähnlichen Farben an, wie der Stahl, wird das Erhitzen fortgesetzt, so bedeckt es sich mit braunem pulverförmigem Oxyd. Es ist höchst strengflüssig und schmilzt

erst in der Weissglühhitze. Es oxydirt sich schon an feuchter Luft und muss deshalb unter Petroleum aufbewahrt werden. Das Wasser zersetzt es schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenngleich sehr langsam, verliert dabei seinen Glanz, indem es sich mit einer Oxydschicht überzieht; kochendes Wasser wird etwas schneller dadurch zersetzt. Von verdünnten Säuren wird das Mangan rasch angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure aber übt bei gewöhnlicher Temperatur geringe Einwirkung. Im Chlorgase verbrennt es zu Manganchlorür.

Vorkommen.

Vorkommen. Geringe Mengen von Mangan scheinen sich in manchen Meteorsteinen zu finden; sonst findet es sich im gediegenen Zustande in der Natur nicht. Das Vorkommen seiner Verbindungen findet bei diesen Erwähnung.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Mangan durch Reduction seiner Oxyde mittelst Kohle im heftigsten Gebläsefeuer; ferner durch Reduction von Fluormangan mittelst Natriums, in ähnlicher Weise wie das Aluminium; endlich durch Reduction eines Gemenges von Manganchlorür und Fluorcalcium mittelst Natriums.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Der Braunstein, ein Oxyd des Mangans, war schon den Alten bekannt. So weisen verschiedene Angaben bei Plinius darauf hin, dass er die glasentfärbende Eigenschaft des Braunsteins gekannt hat; derselbe wurde aber zu den Eisenerzen gezählt. Erst Scheele wies 1774 nach, dass der Braunstein ein eigenthümliches Metall enthalte und Gahn stellte dies einige Jahre später dar. In jüngster Zeit sind von H. St.-Claire-Deville und Brunner zweckmässigere Methoden seiner Darstellung angegeben worden; namentlich wurde es von letzterem durch Reduction von Fluormangan mittelst Natrium zuerst und, wie es scheint, reiner als durch die früheren Methoden erhalten.

Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff.

Es sind nicht weniger als fünf selbständige Oxydationsstufen des Mangans bekannt, so dass dieses Metall in seinen Oxyden das Gesetz der multiplen Proportionen in ebenso prägnanter Weise erläutert wie der Stickstoff. Ausser diesen fünf Oxydationsstufen giebt es noch, analog dem Eisenoxyduloxyd, ein Manganoxyduloxyd, so dass andererseits diese Oxyde ein schönes Beispiel der Verschiedenheit des chemischen Charakters verschiedener Oxyde von einunddemselben Metall repräsentiren und alle Classen von Metalloxyden: basische, saure, unbestimmte, indifferente und salzartige, umfassen.

Die Oxyde des Mangans sind:

MnO = Manganoxydul,
Mn_2O_3 = Manganoxyd,
MnO_2 = Mangansuperoxyd,
MnO_3 = Mangansäureanhydrid (hypothetisch),
Mn_2O_7 = Uebermangansäureanhydrid.

Manganoxydul. Mangano-oxyd.

MnO.

Moleculargewicht = 71.

Eigenschaften.

Das Manganoxydul ist ein hellgrünes, unlösliches Pulver, welches sich an der Luft bald höher oxydirt, namentlich dann, wenn es vorher nicht stark geglüht war. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt es zu braunem Oxyduloxyd. Es ist eine starke Salzbasis und verbindet sich mit Säuren zu den Manganoxydulsalzen. Durch heftiges Glühen seines Hydrats oder des Mangansuperoxydes im Wasserstoffgasstrome wird es in ganzen Krystallen, in sogenannten Pseudomorphosen von hellgrüner Farbe erhalten. Unter Pseudomorphosen versteht man in der Mineralogie regelmässige Gestalten, welche dem Körper, der dieselben zeigt, als solchen nicht zukommen, sondern bei Umwandlungen, welche der Körper in Folge chemischer oder mechanischer Einflüsse erlitten hat, erhalten bleiben, obwohl er in einen anderen verwandelt wurde (Umwandlungs- oder Verdrängungspseudomorphosen). — Auch durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul bei abgehaltener Luft, sowie durch Schmelzen eines Gemenges von Manganchlorür mit Salmiak und kohlensaurem Natron erhält man Manganoxydul. Lässt man auf das amorphe Manganoxydul einen Wasserstoffgasstrom, dem ganz wenig Chlorwasserstoffgas beigemischt ist, bei Rothgluth einwirken, so erhält man es in smaragdgrünen, diamantglänzenden Octaëdern, die an der Luft unveränderlich sind.

Mit Wasser bildet das Manganoxydul ein Hydrat, $\overset{II}{Mn}(OH)_2$, welches man als weissen, flockigen Niederschlag durch Fällung eines Manganoxydulsalzes mittelst Aetzalkali erhält. Dieser Niederschlag nimmt aus der Luft rasch Sauerstoff auf und verwandelt sich dabei in braunes Oxyd- oder Oxyduloxydhydrat.

Manganoxydulsalze. Mangansalze.

In den Manganoxydulsalzen und den entsprechenden Haloidsalzen erscheint das Mangan zweiwerthig. Erwähnung verdienen folgende:

Manganocarbonat.

Kohlensaures Manganoxydul. Mangancarbonat: $\overset{II}{Mn}CO_3$, wird durch Fällung der Lösung eines Manganoxydulsalzes mit kohlensaurem Natron als ein weisses, zartes, an der Luft sich bräunendes Pulver erhalten, welches in reinem Wasser unlöslich, dagegen löslich in kohlensäurehaltigem ist. Beim Erhitzen an der Luft geht es in Oxyduloxyd, bei Abhaltung derselben in Manganoxydul über.

Vorkommen.

In der Natur findet es sich als Manganspath, ein Mineral, welches, isomorph mit dem Kalkspath, in durchscheinenden, glasglänzenden Rhomboëdern von fleischrother bis röthlichweisser Farbe oder in derben Massen (Dialogit) auftritt. In freier Kohlensäure aufgelöst, enthalten es viele Mineralquellen.

Manganosulfat.

Schwefelsaures Manganoxydul. Manganosulfat: $\overset{II}{Mn}SO_4$. Je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet, krystallisirt es mit verschiedenem Wassergehalt und bildet dann verschiedene Krystallformen. Unter 15° krystallisirend, bindet es 7 Mol., zwischen 15° und 30° 5 Mol. Krystallwasser; im ersteren Falle sind die Krystalle isomorph mit dem monoklinen Eisenvitriol, im letzteren mit dem triklinen Kupfervitriol. In Wasser ist es leicht löslich; beim Erhitzen concentrirter Lösungen scheidet sich wasserfreies Salz aus. Mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammon bildet es Doppelsalze.

Man erhält Mangansulfat durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure, indem man die Temperatur zuletzt bis zum schwachen Glühen steigert. Der Rückstand wird in Wasser aufgelöst und die klare Lösung zur Krystallisation befördert.

Manganosilicat.

Kieselsaures Manganoxydul ist ein Bestandtheil mehrerer Mineralien, so namentlich des Mangankiesels, Tephroits und Helvins.

Den Manganoxydulsalzen entspricht von den Haloidsalzen das:

Manganchlorür.

Manganchlorür. Chlormangan: $\overset{II}{Mn}Cl_2$. Es ist wasserfrei eine hellbräunliche, krystallinische, schmelzbare Masse, die zerfliesslich ist, und deren rosenrothe Lösung beim Abdampfen blassrothe Krystalle von wasserhaltigem Chlormangan, $MnCl_2 + 4H_2O$, absetzt. Beim Glühen verlieren dieselben ihr Krystallwasser und gehen in wasserfreies Chlormangan über. Man erhält das Chlormangan als Nebenproduct bei der Bereitung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure. Dasselbe wird als Desinfectionsmittel benützt.

Erkennung.

Erkennung der Manganoxydulsalze. Dieselben sind farblos oder blassroth, theils in Wasser oder Säuren löslich. Ihre Lösungen verändern Pflanzenfarben nicht und schmecken zusammenziehend metallisch. Beim Glühen werden sie meistens zersetzt. Sie haben eine grosse Neigung, mit Ammoniumsalzen Doppelsalze zu bilden; daher werden sie aus mit Salmiak versetzten Lösungen durch Ammoniak nicht gefällt. Die ammoniakalischen Lösungen dieser Doppelsalze werden an der Luft durch Sauerstoffnahme braun und setzen dunkelbraunes Manganoxyduloxyd ab. Alkalien fällen aus Lösungen Manganhydrat, unterchlorigsaure Salze schlagen daraus dunkelbraunes Mangansuperoxydhydrat nieder. Schwefelammonium erzeugt in neutralen Lösungen einen hellfleischrothen Niederschlag von Einfach-Schwefelmangan, welches in Säuren, selbst in Essigsäure, leicht löslich ist. — Borax und Phosphorsalz lösen

in der Oxydationsflamme Manganverbindungen zu klaren, violettrothen Gläsern auf, welche in der Reductionsflamme farblos werden.

Manganoxyd. Manganioxyd.

Mn_2O_3.

Moleculargewicht = 158.

Das Manganoxyd findet sich in der Natur krystallisirt als Braunit entweder derb oder in Krystallen des quadratischen Systems; er besitzt eine braunschwarze Farbe und einen metallartigen Fettglanz. Braunit.

Als Hydrat findet es sich als Manganit: Mn_2O_3, H_2O, in geraden, rhombischen Säulen oder derb, von dunkelbraunschwarzer Farbe. Er ist dem Braunstein sehr ähnlich, giebt aber ein braunes Pulver. Künstlich, jedoch nicht rein, bildet es sich durch Einwirkung von Luft auf das Hydrat des Oxyduls. Manganit.

So dargestellt ist es ein dunkelbraunes Pulver. Das Manganoxyd verhält sich dem Nickel- und Kobaltoxyd ähnlich: mit Salzsäure erwärmt, entwickelt es Chlor, mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, löst es sich unverändert auf, bei weiterem Erhitzen entwickelt sich Sauerstoff und es entsteht das Oxydulsalz.

Es ist eine sehr schwache Salzbasis und giebt nur mit einigen Säuren sehr wenig beständige Salze, die Manganoxydsalze. Es kann aber, wodurch seine basische Natur dargethan wird, Thonerde im Alaun ersetzen und giebt dann den sogenannten Manganalaun (s. S. 593), der durch Abdampfen einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxyd und schwefelsaurem Kali in dunkelvioletten, regelmässigen Octaëdern erhalten wird. — Künstlich stellt man es durch längeres Glühen von Mangansuperoxyd oder von salpetersaurem Manganoxydul dar. Manganalaun.

Schwefelsaures Manganoxyd. Manganisulfat: $\overset{III}{Mn_2}O_6(SO_2)_3$, entsteht beim gelinden Erwärmen von Mangansuperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure. Das Manganisulfat ist ein kräftiges Oxydationsmittel, indem es an oxydable Stoffe, wie z. B. schweflige und salpetrige Säure, Sauerstoff abgiebt; es entfärbt sich dabei und verwandelt sich in das Oxydulsalz. Manganisulfat.

Manganoxyduloxyd. Mangano-Manganioxyd.

$MnO, Mn_2O_3 = Mn_3O_4$.

Moleculargewicht = 229.

Das Manganoxyduloxyd kommt natürlich als Hausmannit vor, welcher in spitzen, dem quadratischen Systeme angehörenden Octaëdern oder auch in derben Massen von braunschwarzer Farbe vorkommt. Hausmannit.

Künstlich dargestellt, ist es ein braunes, bei jedesmaligem Erhitzen schwarz werdendes Pulver. In den Formen des Hausmannits kann es erhalten werden, wenn man amorphes Manganoxyduloxyd in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoffgas stark erhitzt oder ein Gemenge von Mangansulfat und schwefelsaurem Kali glüht. Bei einigen Reactionen verhält es sich wie eine Verbindung von Oxydul und Oxyd, bei anderen wie eine solche von Oxydul und Superoxyd; so giebt es, mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, Manganosulfat, während Superoxyd zurückbleibt. Dies, sowie der Umstand, dass es mit dem Magneteisenstein nicht isomorph ist, lassen eine andere Auffassung seiner Constitution als berechtigt erscheinen: man kann es auch als eine Verbindung von Oxydul und Superoxyd ansehen: $2 MnO, MnO_2$.

Mangansuperoxyd. Braunstein.

MnO_2.

Moleculargewicht = 87.

Braunstein. Findet sich in der Natur als das unter dem Namen Braunstein, Graubraunsteinerz oder Pyrolusit bekannte Mineral, welches von allen Manganerzen in der Natur am häufigsten vorkommt. Der Braunstein bildet rhombische Krystalle von eisenschwarzer Farbe und mehr oder minder vollkommenem Metallglanze, oder krystallinische Massen; sein Pulver ist schwarzgrau und er giebt einen schwarzen Strich, wodurch er sich vom Manganit, der einen braunen Strich erzeugt, unterscheidet. Auch in dichten und erdigen Massen kommt er vor.

Das Mangansuperoxyd verbindet sich mit Wasser zu einem Hydroxyde von wechselnder Zusammensetzung, welches man in Gestalt eines dunkelbraunen Pulvers erhält, wenn man mangansaures Kali mit heissem Wasser behandelt, oder in Wasser, welches kohlensaures Manganoxydul suspendirt enthält, Chlorgas einleitet. Ein solches Hydroxyd ist im Wad enthalten, einem wegen seiner lockeren Beschaffenheit auch als Manganschaum bezeichneten Mineral. In kalter Salzsäure löst sich das gefällte Hydroxyd ohne Chlorentwickelung auf, indem sich wahrscheinlich ein höheres Chlorid bildet, welches sich erst in der Wärme in Manganchlorür, $MnCl_2$, und freies Chlor zersetzt.

Wad.

Bei gelindem Glühen giebt Mangansuperoxyd bereits einen Theil seines Sauerstoffs ab, während Manganoxyd im Rückstande bleibt. Bei stärkerem Glühen entweicht abermals Sauerstoff und es bleibt Oxyduloxyd. In letzterem Falle beträgt die Gewichtsmenge des als Gas auftretenden Sauerstoffes 12 Proc. Wird der Braunstein in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht, so wird er zu Manganoxydul reducirt. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure verwandelt er sich in schwefelsaures Manganoxydul, wobei er 18 Proc. seines Gewichtes Sauerstoff abgiebt. Wegen

dieser Eigenschaft, Sauerstoff beim Erhitzen abzugeben, wird der Braunstein zur Darstellung des Sauerstoffs verwendet (s. S. 36 und 47).

In technischer Beziehung besonders wichtig ist aber sein Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure. Wie wir schon S. 113 erfahren haben, entwickelt er, mit dieser erwärmt, Chlor, während sich Manganchlorür bildet. Ein ähnliches Verhalten zeigt er, wenn man ihn mit Chlornatrium mischt und das Gemenge mit Schwefelsäure erhitzt (s. S. 114).

An organische Materien, namentlich an Zucker, Oxalsäure u. a., giebt das Mangansuperoxyd gleichfalls 1 At. Sauerstoff sehr leicht ab, wodurch die Oxalsäure zu Kohlensäure oxydirt wird. Es ist überhaupt ein energisches Oxydationsmittel.

Es wird bergmännisch gewonnen, kann aber auch künstlich dargestellt werden. Ausser seiner Anwendung in den Laboratorien wird es zur Bereitung des Chlorkalkes (S. 547), bei der Glasfabrikation (S. 561) und als Farbe auf Porcellan und Glasuren gebraucht.

Psilomelan.

Der Psilomelan oder das Hartmanganerz ist eine Verbindung von: $RO + 4MnO_2$ mit 1 bis $1^1/_2$ Mol. Wasser, in welcher RO hauptsächlich Manganoxydul neben etwas Baryt oder etwas Kali bedeutet.

Mangansäure. Mangantrioxyd.

MnO_3.

Moleculargewicht = 103.

Diese Formel entspricht dem supponirten Anhydride einer Mangansäure, welches aber ebenso wenig für sich bekannt ist, wie die Säure selbst, die H_2MnO_4 geschrieben werden müsste. Es sind aber Salze dieser Säure bekannt, von welchen das wichtigste:

Mangansaures Kali.

Mangansaures Kali. Kaliummanganat: K_2MnO_4, $K_2O_2\overset{VI}{Mn}O_2$; es bildet schön grün gefärbte Krystalle, welche isomorph mit denen des schwefelsauren Kalis sind. Dieses Salz entsteht beim Zusammenschmelzen von Kalihydrat mit Mangansuperoxyd. Die durch diese Operation entstandene schwarze Masse löst sich in Wasser mit schön grüner Farbe auf und enthält mangansaures Kali. Verdunstet man die Auflösung unter dem Recipienten der Luftpumpe im luftverdünnten Raume neben einem mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Gefässe, so erhält man es in schön grün gefärbten Krystallen; dieselben lösen sich in starker Kalilauge ohne Veränderung auf und lassen sich durch Verdunsten wieder gewinnen. Löst man sie aber in reinem Wasser auf, oder fügt man gar eine Säure zu, so bildet sich sofort eine schön roth gefärbte Flüssigkeit und ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxyd. Ueberhaupt ist das mangansaure Kali nur in stark alkalischen Flüssigkeiten unzersetzt löslich. Durch Erwärmen oder durch Stehenlassen an der Luft geht die Farbe verdünnter Lösungen rasch durch Blau, Violett und

Purpur in Roth über: sie enthält dann übermangansaures Kali. Wegen dieses Farbewechsels wurde die durch Zusammenschmelzen von Kalihydroxyd mit Braunstein erhaltene schwarze Masse von den älteren Chemikern mineralisches Chamäleon genannt. Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und organische Substanzen entfärben die grüne Lösung des mangansauren Kalis, indem sie dasselbe reduciren. Das mangansaure Kali kann daher nicht durch Papier filtrirt werden, auch kann die Mangansäure wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit für sich nicht dargestellt werden.

Von den mangansauren Salzen sind die mit Alkalien und mit Baryt und Strontian bekannt; nur die ersteren sind in Wasser löslich; sie verhalten sich alle wie oben beschrieben.

Leitet man über erhitztes mangansaures Kali Wasserdampf, so entwickelt sich reichlich Sauerstoffgas, während ein Gemenge von Aetzkali und Manganoxyd zurückbleibt, welches sich durch Ueberleiten von Luft in der Glühhitze wieder in mangansaures Kali verwandelt (Tessié du Motay's Sauerstoffdarstellung im Grossen, S. 36).

Uebermangansäure. Hypermangansäure.

$HMnO_4$.

Moleculargewicht = 120.

Man erhält die freie Uebermangansäure in wässeriger Lösung, indem man übermangansauren Baryt tropfenweise mit Schwefelsäure vermischt, wobei sich schwefelsaurer Baryt abscheidet, während die Uebermangansäure in Wasser gelöst bleibt. Ihre Auflösung ist roth gefärbt und sehr leicht zersetzbar. Beim Erwärmen zerfällt sie in Mangansuperoxydhydrat und Sauerstoff:

$$2HMnO_4 + H_2O = 2(MnO_2, H_2O) + 3O.$$

Anhydrid. Trägt man in Schwefelsäure, welche durch eine Kältemischung gut abgekühlt ist, übermangansaures Kali ein, so erhält man das Anhydrid der Uebermangansäure, Mn_2O_7, als eine dicke, grünlich schwarze, das Licht mit metallischem Glanze reflectirende Flüssigkeit, welche das Wasser begierig anzieht und sich darin mit violetter Farbe löst; auch in concentrirter Schwefelsäure ist sie löslich. Sie ist sehr unbeständig und fängt schon bei 0° an stark ozonisirten Sauerstoff abzugeben, beim Erwärmen auf 65° zersetzt sie sich unter Explosion; leicht brennbare Stoffe, wie Papier, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoffdampf oxydirt sie unter Feuererscheinung.

Die Auflösungen der Uebermangansäure röthen Lackmus nicht, sie zerstören aber organische Farbstoffe, bräunen die Haut, führen niedere Oxydationsstufen in höhere über und sind mit einem Worte ein sehr

energisches Oxydationsmittel. Aus diesem Grunde können sie auch durch Papier nicht ohne Zersetzung filtrirt werden. Verdünnte Lösungen gehen meist ganz entfärbt durch das Filter, während auf diesem dunkelbraunes Mangansuperoxydhydrat zurückbleibt.

Die übermangansauren Salze zeigen ein den überchlorsauren Salzen sehr ähnliches Verhalten: sie verpuffen mit brennbaren Stoffen, zum Theil schon durch blosses Reiben, ferner sind sie mit ihnen isomorph. In Wasser sind sie leicht löslich und zum Theil zerfliesslich; die Auflösungen sind roth gefärbt.

Uebermangansaures Kali.

Uebermangansaures Kali. Kaliumhypermanganat: $KMnO_4$, $KO\overset{VII}{Mn}O_3$; krystallisirt in langen, dunkelpurpurrothen Nadeln des rhombischen Systems. Man erhält es, indem man 1 Thl. Braunstein mit $^1/_2$ Thl. Kalihydrat und 1 Thl. Salpeter schmilzt, die Masse bis zur vollständigen Zersetzung des Salpeters glüht, mit Wasser auskocht, kochend eindampft, das niederfallende Mangansuperoxyd trennt und krystallisiren lässt.

Uebergiesst man übermangansaures Kali mit Schwefelsäure, so entwickelt sich ozonisirter Sauerstoff; es ist daher dieses Salz eine Ozonquelle. Vermischt man die Lösung von übermangansaurem Kali mit Kalihydrat, so wird sie grün, indem sich mangansaures Kali bildet und gleichfalls Sauerstoff frei wird:

$$2KMnO_4 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + H_2O + O.$$

Die Lösung des übermangansauren Kalis findet in der analytischen Chemie bei der volumetrischen Analyse eine ausgedehnte Anwendung. Wegen seiner antiseptischen Wirkungen wird es auch ärztlich gebraucht.

Verbindungen des Mangans mit Schwefel.

Es sind zwei Schwefelungsstufen des Mangans bekannt, nämlich:

MnS = Einfach-Schwefelmangan,
MnS_2 = Zweifach-Schwefelmangan.

Einfach-Schwefelmangan erhält man durch Fällung eines Manganoxydulsalzes durch Schwefelammonium in Gestalt eines fleischrothen Niederschlages. Es findet sich im Mineralreiche in eisenschwarzen bis dunkelstahlgrauen Würfeln als Manganblende oder Manganglanz. Dieses Erz kann auch künstlich durch Glühen von Manganit in Schwefelkohlenstoffdampf in Pseudomorphosen krystallisirt erhalten werden.

Zweifach-Schwefelmangan.

Zweifach-Schwefelmangan findet sich im Mineralreiche als Hauerit, der isomorph mit dem Eisenkies ist.

Die chemischen Verhältnisse des Mangans sind mehr wie die irgend eines anderen Elementes geeignet, das Dogma von der constanten Werthigkeit als unhaltbar erscheinen zu lassen. Wie wir gesehen haben, muss man in dem Oxydul und seinen Salzen, sowie im Chlorür das Mangan als zweiwerthig

annehmen, während es im Manganoxyde dreiwerthig, im Superoxyde und Zweifach-Schwefelmangan vierwerthig, in den mangansauren Salzen sechswerthig, endlich in den übermangansauren Salzen sogar siebenwerthig fungirt. Unter der Voraussetzung invariabler Werthigkeit wäre es ganz unmöglich die Constitution der Manganverbindungen zu deuten.

VII. Metalle der Chromgruppe.

Zu dieser Gruppe gehören Chrom, Wolfram, Molybdän und Uran.

Diese Metalle zeichnen sich durch ihre grosse Strengflüssigkeit und Härte aus. Ihre niederen Oxydationsstufen sind schwache Basen, ihre höheren Säuren, welche zum Theil mannigfache Analogien mit der Schwefelsäure aufweisen. Sie sind vorwiegend drei- und sechswerthig. Zwei von ihnen, das Molybdän und das Wolfram, könnten vermöge des chemischen Verhaltens ihrer Verbindungen fast ebensogut zu den Matalloiden gerechnet werden; jedoch fehlen die Verbindungen mit Wasserstoff.

Chrom.

Symb. Cr. Atomgewicht: 52,4. Volumgewicht: 6,8. Zwei-, drei- und sechswerthig.

Eigenschaften und Darstellung.

Die Eigenschaften des Chroms zeigen, je nach seiner Darstellungsweise, einige Verschiedenheiten. Durch Kohle bei sehr hoher Temperatur aus seinem Oxyde reducirt, ist es ein stahlgraues, ausserordentlich strengflüssiges, nur bei der Hitze des Deville'schen Gebläses, und zwar schwieriger wie Platin schmelzbares Metall, welches eine so bedeutende Härte besitzt, dass es Glas schneidet. Auf diese Art reducirt, wird es von Salzsäure sehr leicht aufgelöst, von Schwefelsäure aber wenig und von Salpetersäure gar nicht angegriffen.

Durch Reduction des Chromchlorids mittelst schmelzenden Zinks gewonnen, ist es ein hellgraues, aus kleinen rhomboëdrischen Krystallen bestehendes Pulver, welches an der Luft erhitzt gelb und blau wie Stahl anläuft und allmählich sich mit einer grünen Schicht von Chromoxyd bedeckt, im reinen Sauerstoffgase aber unter Funkensprühen beim Erhitzen verbrennt. Dieses Metallpulver wird ferner von Salzsäure leicht, von Schwefelsäure beim Erwärmen angegriffen, während Salpetersäure keine Einwirkung ausübt. Aus dem Chromchlorid endlich durch Reduction mit Natrium dargestellt, erhält man es in glänzenden Krystallen des tesseralen Systems, welche der Einwirkung der Säuren widerstehen.

Es findet sich in der Natur nicht gediegen, sondern nur in Verbindung mit Sauerstoff, hauptsächlich als Chromeisenstein.

Vorkommen.

Das Chrom hat noch keine Anwendung als Metall gefunden; es wird daher auch nicht im Grossen dargestellt.

Geschichtliches. Es wurde 1797 von Vauquelin entdeckt.

Geschichtliches.

Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff.

Es sind drei Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff bekannt, nämlich:

$Cr\,O$ = Chromoxydul,
Cr_2O_3 = Chromoxyd,
$Cr\,O_3$ = Chromsäureanhydrid. Chromtrioxyd.

Diese Verbindungen sind, wie aus ihren Formeln hervorgeht, dem Manganoxydul, dem Manganoxyd und der Mangansäure entsprechend zusammengesetzt. Auch eine dem Manganoxyduloxyd entsprechende Verbindung des Chromoxyduls mit dem Chromoxyd existirt, nämlich Cr_3O_4; ferner ist es wahrscheinlich, dass ein Oxyd des Chroms vorhanden ist, welches dem Uebermangansäureanhydrid proportional zusammengesetzt ist; allein es ist noch nicht gelungen, dieses Oxyd, welches sich in Aether mit prachtvoll blauer Farbe löst, zu isoliren. Es bildet sich, wenn dichromsaures Kali, mit Schwefelsäure versetzt, mit Wassersuperoxyd behandelt wird; die Erscheinung dient als eine sehr empfindliche Reaction auf letzteres.

Im Chromoxydul und dem entsprechenden Chlorür tritt das Chrom zweiwerthig, im Chromoxyd und dem entsprechenden Chlorid dreiwerthig auf, während es in der Chromsäure und dem Chromylchlorid mit sechs Werthen fungirt.

Die Oxyde des Chroms sind nicht durch Wasserstoff und durch Kohle nur schwierig zu Metall reducirbar.

Das Chromoxydul ist sehr wenig bekannt, da es so leicht oxydirbar ist, dass es das Wasser zersetzt. Sein Hydroxyd, $\overset{II}{Cr}(OH)_2$, wird aus einer Lösung von Chromchlorür durch Alkalien als reiner brauner Niederschlag gefällt, der sich durch Sauerstoffaufnahme an der Luft zu Chromoxyduloxyd, Cr_3O_4, oxydirt.

Chromoxyd. Chromioxyd.

Cr_2O_3.

Moleculargewicht = 152,8.

Eigenschaften.

Das Chromoxyd ist ein dunkel-grasgrünes, unschmelzbares Pulver, welches nach dem Glühen in allen Säuren fast unlöslich ist, oder es bildet grünschwarze, glänzende, sehr harte Krystalle, die mit Aluminium- und Eisenoxyd isomorph sind. In Wasser ist es vollkommen unlöslich, den Glasflüssen ertheilt es eine schöne grüne Farbe. Es macht nach Wöhler den färbenden Bestandtheil des Smaragds aus, es wird auch als grüne Farbe in der Porcellanmalerei gebraucht. Es verbindet sich mit Säuren, aber auch mit Basen. Seine Darstellungsweise ist eine verschiedene. Amorph als grünes Pulver erhält man es durch Glühen von dichromsaurem Kali mit kohlensaurem Natron und Salmiak, und Ausziehen der geglühten Masse mit Wasser, wobei das Chromoxyd zurückbleibt; ferner durch Erhitzen von chromsaurem Quecksilberoxydul oder von dichromsaurem Ammonium; endlich durch Erhitzen von Chromtrioxyd oder Reduction desselben in Ammoniakgas oder Alkoholdampf. Krystallisirt wird es erhalten, indem man den Dampf des Chromylchlorids (s. w. u. S. 657) durch ein zum Glühen erhitztes Rohr leitet, oder durch Glühen eines Gemisches von dichromsaurem Kali und Kochsalz. Auf erstere Weise dargestellt, zeigt das krystallisirte Chromoxyd zuweilen stark magnetische Eigenschaften (magnetisches Chromoxyd) und eine andere Zusammensetzung, indem es mehr Sauerstoff enthält; seine Formel ist aber noch nicht mit Sicherheit ausgemittelt. Krystallisirtes Chromoxyd erhält man auch, wenn man über erhitztes dichromsaures Kali, welches sich in einer Verbrennungsröhre befindet, Wasserstoffgas leitet und nach dem Erkalten die Schmelze mit Wasser auslaugt.

Chromihydroxyd.

Chromoxydhydrat. Chromihydroxyd: $\overset{III}{Cr}(OH)_3$, stellt ein bläulich graugrünes Pulver dar, welches sich in Säuren leicht zu Chromoxydsalzen auflöst. Es wird durch Fällung eines solchen Salzes mittelst Ammoniak als bläulich grüner Niederschlag erhalten. Ein anderes Chromoxydhydrat besitzt die Zusammensetzung $Cr_2O_3, H_2O = (HO)_2Cr_2O_2$.

Unter dem Namen Chromgrün kommt ein sehr schön grünes Chromihydroxyd (Guignet's Grün) als Farbstoff in den Handel, welches durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von dichromsaurem Kali und krystallisirter Borsäure und Auswaschen der Schmelze mit Wasser dargestellt wird. Durch das Schmelzen bildet sich unter Abgabe von Sauerstoff borsaures Chromoxyd und borsaures Kali; durch Behandlung mit Wasser setzt sich das erstere Salz zu Chromoxydhydrat um, während borsaures Kali gelöst wird. Die Mehrzahl der untersuchten Sorten ist

der Formel: $Cr_2O_3 + 2H_2O$, zusammengesetzt, andere enthielten daneben Borsäure.

Schwefelsaures Chromoxyd. Chromisulfat: $\overset{III}{Cr_2}(SO_4)_3 + 15H_2O$, $\overset{III}{Cr_2}O_6(SO_2)_3 + 15H_2O$, wird durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Schwefelsäure erhalten und krystallisirt in blau violetten Octaëdern, die sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. Erwärmt man aber die Lösung, so geht ihre Farbe in Grün über. Beim Verdampfen der Lösung erhält man eine amorphe grüne Masse, die sich in Wasser mit grüner Farbe löst; nach längerem Stehen verwandelt sich die grüne Modification wieder in die violette.

Chromalaun. Schwefelsaures Chromoxydkali: $\overset{III}{Cr_3}\overset{I}{K}(SO_4)_2 + 12H_2O$, $\overset{III}{Cr}O_3(\overset{VI}{S}O_2)_2 + 12H_2O$ (Cr verbunden mit KO). Wenn man dichromsaures Kali mit Schwefelsäure und Weingeist erwärmt, so wird die anfänglich rothe Lösung durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd bald grün; nach einiger Zeit wird die Lösung violett und scheidet nun grosse, tiefviolett bis schwarzroth gefärbte Octaëder, den sogenannten Chromalaun, ab. Derselbe verhält sich, abgesehen von seiner Farbe, in allen übrigen Stücken dem gewöhnlichen Alaun vollkommen analog. In Wasser ist er mit violetter Farbe löslich; wird die Lösung erhitzt, so wird sie grün und enthält dann beide Salze getrennt. Nach längerem Stehen wird sie wiederum violett und nun beginnen bei freiwilliger Verdunstung des Wassers auch violette Würfel von Chromalaun auszukrystallisiren.

So wie es einen Kaliumchromalaun giebt, so auch einen Natrium- und Ammoniumchromalaun.

Chromoxydsalze.

Erkennung der Chromoxydsalze. Das Chromoxydhydrat ist eine nur schwache Salzbasis, liefert aber mit starken Säuren wohlcharakterisirte Salze; dieselben sind schön grün oder violett gefärbt und sind nur zum Theil in Wasser löslich, die in Wasser unlöslichen lösen sich meistens in Salzsäure. Ihre wässerigen Lösungen röthen Lackmus. Beim Erhitzen verlieren sie ihre Säure, wenn dieselbe flüchtig ist. Einige Salze können in zwei verschieden gefärbten Modificationen erhalten werden: in einer grünen und in einer violetten. Dem entsprechend unterschied man früher auch zwei verschiedene Chromoxydhydrate: ein gewöhnliches und ein Metachromoxydhydrat. Nach neueren Untersuchungen sollen jedoch nur die violetten Lösungen neutrale Salze gelöst enthalten, welche aber beim Kochen in ein Gemenge von basischen und sauren übergehen und in Wasser mit grüner Farbe löslich sind. Da aber die grünen Modificationen auch erhalten werden, wenn man die violetten Salze mit wasserentziehenden Substanzen behandelt, so ist es auch möglich, dass der Unterschied auf einem verschiedenen Wassergehalt beruht. Gegen starke Basen verhält sich das Chromoxydhydrat wie eine schwache Säure. Daher rührt es auch, dass der in den Auf-

lösungen der Chromoxydsalze durch Kali- oder Natronlauge erhaltene Niederschlag von Chromoxydhydrat sich in überschüssigem Kali wieder auflöst. In der Lösung ist ein Salz des Chromoxyds mit Kali enthalten, in welchem das erstere dieselbe Rolle spielt, wie die Thonerde in den sogenannten Aluminaten (vergl. S. 585). Solche salzartige Verbindungen des Chromoxyds nennt man, nach Analogie der Begriffe von Nitrit, Chlorit u. s. w., Chromite. — Borax löst Chromoxydverbindungen in der Löthrohrflamme mit schön grüner Farbe auf.

Als ein solches Chromit, worin Eisenoxydul die Rolle der Basis spielt, kann der Chromeisenstein, das gewöhnlichste Chromerz, betrachtet werden. Derselbe ist:

Chromoxyd-Eisenoxydul: FeO, Cr_2O_3 oder, nach Analogie des Chromoxydhydrats, $(HO)_2Cr_2O_2 : \overset{II}{Fe}O_2\overset{III}{Cr_2}O_2$. Der Chromeisenstein, ein vorzugsweise am Ural, in Norwegen und Nordamerika vorkommendes Mineral, bildet gewöhnlich derbe, fettglänzende Massen von graugrüner oder auch wohl grauschwarzer Farbe, zuweilen aber reguläre Octaëder. Es ist das Material für die Darstellung der Chrompräparate, da aus ihm das chromsaure Kali gewonnen wird, welches der Ausgangspunkt für die übrigen Chrompräparate ist.

Chromsäureanhydrid.

Syn. Chromtrioxyd. Chromsäure.

CrO_3.

Atomgewicht = 100,4.

Eigenschaften.

Die Chromsäure bildet prachtvoll carmoisinrothe, zuweilen sehr lange Prismen, oder ein schön rothes, an der Luft leicht zerfliessliches Krystallpulver. Sie schmeckt ätzend und sauer, färbt die Haut braun und löst sich in Wasser mit brauner Farbe auf. Auf manche thierische Gewebe wirkt sie schrumpfend und erhärtend, so dass davon sehr dünne Durchschnitte gemacht werden können; sie wird deshalb in der Histologie zur Darstellung mikroskopischer Präparate angewendet. Ihre hervorragendste Eigenschaft ist die Fähigkeit, einen Theil ihres Sauerstoffs abzugeben und sich in Chromoxyd zu verwandeln. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt sie in Chromoxyd und Sauerstoff. Sie wird ferner zu Chromoxyd reducirt durch die meisten organischen Stoffe, so namentlich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Papier, weshalb ihre Lösung in Wasser nicht durch Papier filtrirt werden darf, ferner durch Zucker, Weingeist etc. Leitet man in ein trockenes Proberöhrchen, auf dessen Boden sich etwas trockenes Chromsäureanhydrid

befindet, einen Strom von trockenem Ammoniakgas, so erglüht es lebhaft und verwandelt sich in Chromoxyd:

$$2\,CrO_3 + 2\,H_3N = Cr_2O_3 + 3\,H_2O + 2\,N.$$

Die Reduction durch gewisse organische Substanzen ist zuweilen ebenfalls von so heftiger Erhitzung begleitet, dass letztere sich entzünden (Alkohol, Aether). — Durch Chlorwasserstoffsäure wird es beim Erhitzen in Chromchlorid verwandelt, wobei sich gleichzeitig Chlor entwickelt:

$$CrO_3 + 6\,HCl = CrCl_3 + 3\,H_2O + 3\,Cl.$$

Man erhält das Chromsäureanhydrid durch Zersetzung von dichromsaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure. Es wird hierbei saures schwefelsaures Kali gebildet, welches gelöst bleibt, während das Chromsäureanhydrid sich allmählich in Krystallen ausscheidet.

Chromsaure und Dichromsaure Salze oder Chromate und Dichromate.

Die Chromsäure ist, wie aus ihrer Zusammensetzung hervorgeht, eine anhydrische Säure, die dem Schwefelsäureanhydrid analog zusammengesetzt ist. In seinen Salzen verhält sich dieses Anhydrid wie eine zweibasische Hydrosäure; diese Salze sind leicht darstellbar, sehr gut charakterisirt, beständig und zeigen mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen meist gleiche Krystallgestalt. Diese Analogien rechtfertigen es, wenn wir zur Ableitung der chromsauren Salze im Sinne der allgemeinen Theorie der Säuren ein Chromsäurehydrat supponiren, dessen Constitution wir analog der des Schwefelsäurehydrats deuten. Die rationelle Formel dieses Hydrats ist demnach $\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}\overset{vi}{Cr}O_2$, worin Chrom, analog dem Schwefel in der Schwefelsäure, als ein sechswerthiges Element fungirt. Auch Chloride und Chromylchloride, correspondirend jenen der Schwefelsäure, sind von der Chromsäure bekannt, so dass die Analogie auch nach dieser Seite völlig vorhanden ist. Die obige Formel für die Chromsäure setzt aber auch eine zweibasische Natur voraus und damit die Existenzfähigkeit saurer Salze. Solche saure Salze, in welchen im Sinne der Theorie noch ein intactes Hydroxylatom (d. i. ein solches, dessen Wasserstoffatom nicht durch ein Metallatom ersetzt ist), als vorhanden vorgestellt werden muss, sind aber von der Chromsäure nicht bekannt; vielmehr zeigen die Salze, welche früher als saure chromsaure Salze angesprochen wurden, eine Zusammensetzung, welche sich nur durch eine zweite Supposition im Sinne der Theorie der Säuren deuten lässt. Sie sind nämlich nach der Formel $M_2Cr_2O_7$ zusammengesetzt, worin M ein beliebiges einwerthiges Metall bezeichnet. Vom Standpunkte der dualistischen Theorie hat sich ihre Deutung sehr

einfach und glatt gestaltet: man betrachtete nämlich die sauren chromsauren Salze als die chemische Vereinigung von neutralen chromsauren Salzen mit Chromsäureanhydrid:

$$M_2O, CrO_3 + CrO_3 = M_2Cr_2O_7.$$

Um die sauren chromsauren Salze im Sinne der Theorie der Oxysäuren interpretiren zu können, hat man eine zweite Säure supponirt, nämlich die Dichromsäure, $H_2Cr_2O_7$. Dieses Dichromsäurehydrat hat mit dem oben supponirten Chromsäurehydrat zwei Eigenschaften, freilich nicht zu Gunsten der Annahme, gemeinsam: 1) ist ihre Existenz nicht nachgewiesen, 2) fehlen ihre, auf Grund der Theorie zu prognosticirenden sauren Salze ebenfalls. Zu Gunsten ihrer Annahme spricht jedoch, dass ihre Constitution analog der der Dischwefelsäure gedeutet werden kann, wobei allerdings wieder zu erinnern ist, dass auch die Dischwefelsäure, wenn nicht gerade als durchaus hypothetisch, so doch als eine Säure bezeichnet werden muss, die leicht zersetzbar und nicht scharf charakterisirt ist. — Nach dieser Erörterung darf wohl angenommen werden, dass die Theorie der Chromate und Dichromate keine allzu sanguinische Auffassung finden werde. Wir supponiren, der Mehrzahl der Chemiker folgend, demnach ein Chromsäurehydrat und ein Dichromsäurehydrat und deuten die Constitution des ersteren analog der der Schwefelsäure und die des letzteren analog der der Pyroschwefelsäure, also $\left.\begin{matrix} HO\,\overset{VI}{Cr}O_2 \\ HO\,\overset{VI}{Cr}O_2 \end{matrix}\right\} O$ (vergl. S. 187), und darauf beziehen wir die entsprechenden Salze.

Chromsaures Kali.

Chromsaures Kali. Kaliumchromat: K_2CrO_4, $K_2O_2\overset{VI}{Cr}O_2$. Es bildet schön hellgelbe, glänzende Krystalle von derselben Form wie jene des neutralen schwefelsauren Kalis, die im Wasser mit gelber Farbe leicht löslich sind. Die Lösung bläut geröthetes Lackmuspapier; wird einer solchen Schwefelsäure oder Salpetersäure zugesetzt, so bildet sich sofort dichromsaures Kali.

Man erhält es fabrikmässig, indem man feingepulverten Chromeisenstein mit Potasche und Salpeter zusammenschmilzt. Durch den Sauerstoff des Salpeters wird das Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt, welche beim Auslaugen der Schmelze als chromsaures Kali in Lösung geht. Im Kleinen wird es erhalten, indem man eine Auflösung von dichromsaurem Kali so lange mit kohlensaurem Kali versetzt, bis sie eine hellgelbe Farbe angenommen hat. — Dieses Salz ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen chromsauren Salze und wird ausserdem in der Färberei angewendet.

Chromsaures Ammonium.

Chromsaures Ammonium. Ammoniumchromat: $(H_4N)_2CrO_4$, bildet gelbe in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Chromsaurer Baryt.

Chromsaurer Baryt. Baryumchromat: $\overset{II}{Ba}CrO_4$, wird durch Fällung eines löslichen Barytsalzes mittelst chromsauren Kalis erhalten; er stellt ein hellgelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver dar, und

kommt als gelbe Farbe, zuweilen unter dem Namen gelber Ultramarin in den Handel.

Chromsaures Bleioxyd. Bleichromat: $\overset{II}{Pb}CrO_4$, ist als Rothbleierz (Krokoit) eines der seltensten Bleierze und stellt als solches entweder sehr schöne gelbrothe Krystalle des monoklinen Systems oder derbe, körnige Massen dar.

Künstlich durch Fällung von essigsaurem Blei mit dichromsaurem Kali dargestellt, ist es ein sehr schön gelbes, schweres, in Wasser unlösliches Pulver, welches als gelbe Malerfarbe unter dem Namen Chromgelb oder Königsgelb bekannt ist. Beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung, und erstarrt nach dem Erkalten zu einer braunrothen, strahligen Masse, welche sich zu einem braunrothen Pulver zerreiben lässt. Dergleichen geschmolzenes chromsaures Blei findet zuweilen zur Analyse organischer Körper: zur sogenannten Elementaranalyse Anwendung.

Chromroth.

Basisch chromsaures Bleioxyd: $\overset{II}{Pb}CrO_4, PbO$, ist eine sehr schön zinnoberrothe Verbindung, welche beim Glühen schwarz wird und beim Erkalten seine prächtig zinnoberrothe Farbe wieder annimmt. Man erhält es am besten durch Schmelzen von chromsaurem Blei mit Salpeter, oder auch beim Digeriren des chromsauren Bleies mit Kalilauge, oder beim Kochen mit einer Lösung von Kaliumchromat. Es findet unter dem Namen Chromroth, österreichischer Zinnober, als Malerfarbe Anwendung. — Das sogenannte Chromorange ist ein Gemenge von neutralem und basisch chromsaurem Bleioxyd.

Dichromsaures Kali.

Dichromsaures Kali. Kaliumdichromat. Saures chromsaures Kali: $K_2Cr_2O_7$, oder $\left.\begin{matrix}KO\overset{VI}{Cr}O_2\\ KO\overset{VI}{Cr}O_2\end{matrix}\right\}O$. Dieses Salz bildet schöne dunkel-orangerothe, grosse trikline Tafeln oder Prismen, die sich zu einem gelbrothen Pulver zerreiben lassen. Es schmilzt leicht, ohne sich zu zersetzen und giebt erst bei Weissgluth Sauerstoff ab, sich in ein Gemenge von Chromoxyd und neutralem chromsaurem Kali verwandelnd. In Wasser löst es sich mit gelbrother Farbe, die Lösung röthet Lackmus und schmeckt bitterlich metallisch. Aus einer heiss gesättigten Lösung des Salzes scheidet Schwefelsäure das Chromsäureanhydrid ab, mit Schwefelsäure erhitzt, giebt eine solche Lösung leicht Sauerstoffgas aus und zerfällt in ein Gemenge von schwefelsaurem Chromoxyd und schwefelsaurem Kali, aus welchem später, nach längerem Stehen, Krystalle von Chromalaun sich abscheiden (s. S. 651). Auf jenem Verhalten beruht eine Methode der Darstellung des Sauerstoffgases (s. S. 48). Durch schweflige Säure und durch Schwefelwasserstoff wird theilweise Chromoxyd durch Reduction gebildet; mit Schwefelsäure und Weingeist vermischt, tritt gleichfalls, namentlich beim Erwärmen, Reduction ein und die Lösung enthält später Chromalaun. Versetzt man eine Wasserstoff-

superoxyd enthaltende Flüssigkeit mit Aether und einigen Tropfen einer Mischung von dichromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure und schüttelt um, so bildet sich vermuthlich eine noch höhere Oxydationsstufe des Chroms: die Ueberchromsäure (s. S. 649).

Dichromsaures Kali erhält man, indem man die Auflösung des chromsauren Kalis mit Salpetersäure ansäuert und abdampft, wobei man als Nebenproduct Kalisalpeter erhält:

$$2 K_2CrO_4 + 2 HNO_3 \doteq K_2Cr_2O_7 + 2 KNO_3 + H_2O.$$

Das dichromsaure Kali wird in der Technik zur Herstellung mehrerer wichtiger gelber und rother Farben, als Beize für zu färbende Stoffe, in der Theerfarbenindustrie zur Darstellung gewisser Anilinfarben in grossen Quantitäten verbraucht. In der Thierheilkunde dient es als hautreizendes Mittel, in der Mikroskopie zur Präparation mikroskopischer Objecte.

Dichromsaures Ammonium.

Dichromsaures Ammoniumoxyd. Ammoniumdichromat: $(H_4N)_2Cr_2O_7$; bildet granatrothe, in Wasser lösliche Krystalle, welche sich beim Erhitzen unter heftigem Erglühen geradeauf in Chromoxyd, Wasser und Stickstoff zerlegen: $(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 4 H_2O + 2 N$. Das entstehende Chromoxyd bläht sich stark auf und bleibt in Theeblätter ähnlichen Formen zurück.

Verbindungen des Chroms mit Salzbildnern.

Von Verbindungen des Chroms mit Chlor kennt man:

$$\overset{II}{Cr}Cl_2 = \text{Chromchlorür},$$
$$\overset{III}{Cr}Cl_3 = \text{Chromchlorid}.$$

Ferner die Oxychloride:

$$\overset{VI}{Cr}\overset{II}{O_2}Cl_2 = \overset{VI}{Cr}\overset{II}{O_2}\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} \text{Chromylchlorid},$$

welches dem Sulfurylchlorid entspricht; dann die Kaliverbindung eines Oxychlorids:

$$KCrO_3Cl = KO\overset{VI}{Cr}O_2Cl.$$

Chromchlorür.

Chromchlorür. Chromochlorid: $CrCl_2$, ist von weisser Farbe, löst sich aber in Wasser unter Erwärmung mit blauer. Es ist eine sehr wenig beständige Verbindung, die sich sehr leicht oxydirt. Man erhält sie, indem man über erhitztes Chromchlorid einen Strom von Wasserstoffgas leitet.

Chromchlorid.

Chromchlorid. Chromichlorid: $CrCl_3$. In Auflösung wird diese Verbindung durch Behandlung des Chromoxydhydrats mit Salzsäure erhalten:

$$Cr(OH)_3 + 3 HCl = CrCl_3 + 3 H_2O.$$

Die grüne Lösung verhält sich wie ein Chromoxydsalz. Abgedampft hinterlässt sie eine grüne zerfliessliche Masse: wasserhaltiges Chromchlorid, $2\,CrCl_3 + 9\,H_2O$.

Chromylchlorid. Chromacichlorid: $CrO_2Cl_2 = \overset{VI}{Cr}O_2 \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}$. Diese dem Sulfurylchlorid (s. S. 207) entsprechende Verbindung erhält man durch Destillation eines zusammengeschmolzenen Gemenges von Kochsalz und dichromsaurem Kali mit Schwefelsäure.

Chromylchlorid.

Sie stellt eine blutrothe, bei 120° siedende und an der Luft dicke, erstickende, gelbrothe Dämpfe ausstossende Flüssigkeit dar. Mit Wasser zersetzt sie sich in Chromtrioxyd und Salzsäure, durch ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt sie in Chlor, Sauerstoff und Chromoxyd.

Mit Schwefel, Phosphor und Alkohol zusammengebracht, detonirt sie und entzündet letzteren.

Chromyloxychlorid: $HO\overset{VI}{Cr}O_2Cl$; diese Verbindung, welche dem Sulfuryloxychlorid (Chlorsulfonsäure): $HOSO_2Cl$, entspricht, kann als Chromsäurehydrat betrachtet werden, worin 1 Hydroxylatom durch 1 At. Chlor ersetzt ist. Jedoch ist dieselbe im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur ihr Kalisalz: $KOCrO_2Cl$, welches als chlorchromsaures Kali bezeichnet wird. Man erhält es durch Kochen einer concentrirten Auflösung von dichromsaurem Kali mit starker Salzsäure. Es stellt grosse, dunkelorangerothe, zerfliessliche Prismen dar. Seine Bildung veranschaulicht folgende Gleichung:

Chromyloxychlorid.

$$\left.\begin{matrix} KO\ CrO_2 \\ KO\ CrO_2 \end{matrix}\right\} O + 2\,HCl = H_2O + 2\,KOCrO_2Cl.$$

Die übrigen Verbindungen des Chroms mit Salzbildnern, so das Chromfluorid, CrF_3, jene mit Schwefel und Stickstoff u. s. w., bieten für unseren Zweck kein besonderes Interesse dar.

Erkennung der Chromate und Dichromate. Dieselben sind alle roth oder gelb, zum Theil sehr schön gefärbt (daher der Name Chrom). In Wasser sind sie zum grossen Theile unlöslich und werden meist beim Glühen zersetzt. Mit den Alkalien bildet die Chromsäure gut krystallisirte, den analogen schwefelsauren Salzen isomorphe Salze. Die chromsauren Alkalien sind schön gelb, die dichromsauren prächtig orangeroth gefärbt, dieselben Färbungen zeigen ihre Lösungen. In diesen bewirken die meisten Metallsalze sehr charakteristische Niederschläge von unlöslichen chromsauren Salzen. So erzeugt essigsaures Blei einen schön gelben von chromsaurem Blei, salpetersaures Silber einen dunkelrothen von chromsaurem Silber, Quecksilberoxydsalze einen hellrothen von chromsaurem Quecksilberoxyd, Barytsalze und Wismuthsalze einen gelben von chromsaurem Baryt und von chromsaurem Wismuth. Durch reducirende Agentien werden die Auflösungen der Chromate und Dichromate bei Gegenwart einer stärkeren Säure, z. B. Schwefelsäure, zu Chromoxydsalzen reducirt.

Erkennung der Chromate.

Legirung.

Eine krystallisirte Verbindung von **Chrom** mit **Aluminium** erhält man durch Glühen von Chromchlorid mit Aluminium oder durch Einwirkung von Chlorkalium-Chromchlorid auf Aluminium bei hoher Temperatur. Die Krystalle dieser Legirung sind zinnweiss, sehr schwer schmelzbar und luftbeständig.

Wolfram.

Symb. W. Atomgewicht = 184. Volumgewicht = 19,13. Meist vier- und sechswerthig.

Das Wolfram findet sich in der Natur nur sparsam und nie gediegen, sondern in der Gestalt von wolframsauren Salzen. Es ist ein sehr schweres, stahlgraues, stark glänzendes, hartes, sprödes, höchst strengflüssiges Metall, welches an der Luft sich nicht verändert, aber als Pulver beim Erhitzen an der Luft zu Wolframsäureanhydrid verbrennt; auch von Salpetersäure wird es zu Wolframsäure oxydirt.

Man gewinnt es durch Reduction von Wolframsäureanhydrid mittelst Kohle oder des Wasserstoffstromes in sehr hoher Hitze.

Von seinen Oxyden sind zwei genau gekannt:

WO_2 = Wolframdioxyd,

WO_3 = Wolframtrioxyd, Wolframsäureanhydrid.

Eigenschaften.

Wolframdioxyd: WO_2, ist ein braunes, in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure fast unlösliches, in Königswasser aber lösliches Pulver; beim Erhitzen entzündet es sich und verbrennt zu Wolframtrioxyd. Mit heisser Kalilauge behandelt, entwickelt sich Wasserstoff, während wolframsaures Kali in Lösung geht.

Man erhält es, indem man Wolframtrioxyd bei mässiger Hitze durch einen Strom von Wasserstoffgas ein Dritttheil seines Sauerstoffs entzieht, also theilweise reducirt: $WO_3 + 2H = WO_2 + H_2O$.

Wolframtrioxyd. Wolframsäureanhydrid: WO_3, stellt ein schön gelbes Pulver dar, welches beim jedesmaligen Erhitzen sich dunkler färbt, und in Wasser und Säuren unlöslich ist, dagegen sich in Alkalien zu wolframsauren Salzen auflöst. Aus diesen Auflösungen fällen Säuren:

Wolframsäurehydrat.

Wolframsäurehydrat: H_4WO_5, $(HO)_4\overset{VI}{W}O$, in Gestalt eines weissen Niederschlages; beim Trocknen über Schwefelsäure verliert derselbe 1 Mol. Wasser und hat dann die Zusammensetzung H_2WO_4. Ueber 100° erhitzt aber geht er in eine Diwolframsäure: $H_2W_2O_7$ über, deren Constitution man entsprechend der der Dischwefelsäure und Dichromsäure deutet. Ein viertes Hydrat ist die sogenannte Metawolframsäure: $H_2W_4O_{13}$, welche man sich aus der ersten Säure dadurch entstanden vorstellen kann, dass aus 4 Mol. derselben 7 Mol. Wasser ausgetreten sind:

$$4H_4WO_5 - 7H_2O = H_2W_4O_{13}.$$

Die Metawolframsäure krystallisirt mit 8, nach anderen Angaben mit 7 Mol. Krystallwasser in gelben, octaëdrischen, in Wasser leicht löslichen Krystallen, beim Abdampfen der Lösung scheidet sich allmählich unlösliche Wolframsäure ab. Beim Erhitzen auf 100° verliert sie ihr Krystallwasser, beim Glühen tritt auch das basische Wasser aus und das Anhydrid bleibt zurück.

Der Säure H_2WO_4 entspricht das Kalisalz: $K_2WO_4 + 2H_2O$,
„ „ $H_2W_4O_{13}$ „ „ „ $K_2W_4O_{13} + 5H_2O$,
„ „ $H_2W_2O_7$ „ „ Natronsalz: $Na_2W_2O_7 + 2H_2O$.

Ausserdem bilden aber die Wolframsäuren noch complicirter zusammengesetzte Salze; zu ihrer Ableitung hat man die bei der „Theorie" der sogenannten Polykieselsäuren beliebte und S. 412 bis 416 kritisirte Methode in Anwendung gebracht und die Polywolframsäuren erdacht. Solche Salze sind z. B.:

1. $Na_4W_5O_{17} + 11H_2O$
2. $Na_6W_7O_{24} + 16H_2O$
3. $Na_{10}W_{12}O_{41} + 21H_2O$ u. s. w.

Die zur Ableitung des unter 1. aufgeführten Salzes zu supponirende Säure findet man, wenn man das Molecül H_4WO_5 mit 5 multiplicirt und von dem entstandenen Product 8 Mol. Wasser abzieht:

1. $H_{20}W_5O_{25} - 8H_2O = H_4W_5O_{17}$.

Multiplicirt man dasselbe Molecül mit 7 und zieht von dem entstandenen Product 11 Mol. Wasser ab, so erhält man die dem Salz 2. entsprechende Polywolframsäure:

2. $H_{28}W_7O_{35} - 11H_2O = H_6W_7O_{24}$.

Multiplicirt man endlich dasselbe Molecül mit 12 und subtrahirt von dem Producte 19 Mol. Wasser, so erhält man die dem Salz 3. entsprechende Polywolframsäure:

3. $H_{48}W_{12}O_{60} - 19H_2O = H_{10}W_{12}O_{41}$.

Von den wolframsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Basis löslich. Säuren schlagen aus ihren Auflösungen unreine Wolframsäuren nieder. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Wolframsäure zu reducirenden Agentien. Fällt man aus einem löslichen wolframsauren Salze die Wolframsäure, und bringt nun in die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag von Wolframsäure suspendirt ist, Zink und Salzsäure, so erhält man eine tief blau gefärbte Lösung von wolframsaurem Wolframoxyd, welches jedoch bald weiter zu kupferrothem **Wolframdioxyd**: **WO_2**, reducirt wird; behandelt man wolframsaures Natron mit Wasserstoffgas oder anderen Reductionsmitteln in der Hitze, so bildet sich wolframsaures Wolframoxyd-Natron: $WO_2, Na_2O, 2WO_3$ oder: $Na_2W_2O_7 + WO_2$; diese Verbindung stellt metallisch glänzende goldgelbe Blättchen dar (Wolframbronze).

Wolframsaure Salze.

Von den wolframsauren Salzen findet sich natürlich der wolframsaure Kalk oder Scheelit (Tungstein): $\overset{II}{Ca}WO_4$; ferner das wolframsaure Eisenmanganoxydul oder Wolframit: $\overset{II}{Fe}WO_4 + \overset{II}{Mn}WO_4$. Letzteres Mineral ist das häufigste Wolframerz; es krystallisirt im mono-

klinen System und kann auch auf künstlichem Wege in den Krystallformen des natürlichen erhalten werden.

Das gewöhnliche **wolframsaure Natron**: $Na_2WO_4 + 2H_2O$, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle; das **metawolframsaure Natron**: $Na_2W_4O_{13} + 10H_2O$, tritt ebenfalls in sehr leicht löslichen, octaëdrischen Krystallen auf und ist dadurch wichtig geworden, dass es als Flammenschutzmittel angewendet wird. Werden nämlich diese Salze dem Stärkemehl, mit welchem pflanzliche, zu Kleidern bestimmte Gewebe gestärkt werden, zugesetzt, so erweisen sich solche Kleider weniger leicht entzündlich.

Lösliche Wolframsäure.

Eine **lösliche Wolframsäure** erhält man durch Dialyse einer fünfprocentigen Lösung von wolframsaurem Natron und Salzsäure. In dem Dialysator bleibt die Wolframsäure als colloidale Substanz zurück, während Chlornatrium und die überschüssige freie Salzsäure durch die Membran wandern. Diese colloidale Wolframsäure bleibt in Wasser gelöst und wird auch durch Säuren nicht zur Ausscheidung gebracht. Eingedampft stellt sie eine gummiartige Masse dar, die sich wieder unverändert in Wasser löst.

Kieselwolframsäuren.

Kieselwolframsäuren. Die wolframsauren Salze verbinden sich mit Kieselsäure zu einer eigenthümlichen Klasse von Salzen: zu den **kieselwolframsauren** Salzen, welche man erhält, indem man die Auflösungen saurer wolframsaurer Salze mit gallertartiger Kieselsäure kocht. Sie sind meist schön krystallisirt, und ihre Lösungen verhalten sich den metawolframsauren Salzen vielfach ähnlich.

Es bilden sich, wie es scheint, bei der oben angegebenen Behandlung verschiedene Säuren, von denen eine auch im freien Zustande darstellbare, nach der empirischen Formel $H_8W_{12}SiO_{42} + 29H_2O$ zusammengesetzt ist. Sie enthält die Elemente von: SiO_2, $12WO_3$ und $4H_2O$ und ist deshalb als Silicoduodeciwolframsäure bezeichnet worden. Sie stellt dicke, quadratische Prismen dar.

Eine andere Kieselwolframsäure: Silicodeciwolframsäure: $H_8W_{10}SiO_{36} + 3H_2O$, entsteht beim Kochen von wolframsaurem Ammonium mit gallertiger Kieselsäure. Ihr Anhydrid enthält SiO_2 und $10WO_3$. Die Constitution dieser merkwürdigen Verbindungen ist noch völlig unaufgeklärt.

Phosphorwolframsäure.

Phosphorwolframsäure. Werden Lösungen von neutralem wolframsaurem Natron mit Phosphorsäure versetzt gekocht, und hierauf Salzsäure und Chlorbaryum hinzugefügt, so scheidet sich ein Baryumsalz ab, welches durch Schwefelsäure zersetzt, sogenannte Phosphorwolframsäure von der empirischen Formel $H_3PO_4, 10WO_3 + 12H_2O$ liefert. Da sie die Eigenschaft hat, mit organischen Basen (Alkaloiden) unlösliche Verbindungen einzugehen, so findet sie zur vollständigen Ausfällung derselben Anwendung. Ihre Constitution ist noch unaufgeklärt.

Von den Verbindungen des Wolframs mit Salzbildnern erwähnen wir:

Wolframchlorid. **Wolframchlorid**: $\overset{VI}{W}Cl_6$, welches durch Glühen von metallischem Wolfram, oder von dem Minerale Wolframit mit Kohle, im Chlorgasstrome erhalten wird. Es ist eine dunkelviolette, bei 275° schmelzende und 346° siedende Masse, welche sich mit Wasser in Salzsäure und Wolframsäure umsetzt. Im Wasserstoffstrome geglüht, verliert es Chlor und liefert die ungesättigten Chloride WCl_5 und WCl_4. Auch Oxychloride WO_2Cl_2 und $WOCl_4$ sind dargestellt.

Wolframstahl. **Wolframstahl.** Ein Zusatz von 2 bis 5 Proc. Wolfram erhöht die Härte des Stahls sehr beträchtlich, ohne seine Zähigkeit zu beeinträchtigen. Er wird zu Messern und Schneidewerkzeugen vielfach verarbeitet.

Geschichtliches. Die Wolframsäure wurde von Scheele 1781 als eine eigenthümliche Verbindung erkannt, das Metall selbst aber einige Jahre später von den Brüdern Joseph und Fausto d'Elhujar isolirt.

Molybdän.

Symb. Mo. Atomgewicht 95,6. Volumgewicht 8,64. Sechswerthig.

Eigenschaften. Das Molybdän ist ein silberweisses, stark glänzendes, sprödes Metall. Es ist im höchsten Grade strengflüssig, hält sich an der Luft unverändert, verbrennt aber beim Erhitzen zu Molybdänsäure. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, heisse concentrirte Schwefelsäure aber löst es auf, von Salpetersäure und Königswasser wird es leicht gelöst.

Man erhält es am besten durch Reduction des Molybdänchlorids mittelst Wasserstoff in hoher Hitze.

Es findet sich in der Natur nicht gediegen, sondern vorzugsweise an Schwefel gebunden als Molybdänglanz, ein dem äusseren Ansehen nach dem Graphit (früher Reissblei genannt) sehr ähnliches und früher auch damit verwechseltes oder doch nur als Wasserblei unterschiedenes Mineral; ferner als molybdänsaures Blei oder Gelbbleierz.

Geschichtliches. Das Molybdän wurde bereits 1778 von Scheele in der Molybdänsäure als eigenthümliches Metall erkannt. Das Metall selbst wurde 1782 von Hjelm isolirt. Die Bezeichnung Molybdän geht zunächst auf eine bleiartige Substanz: μόλυβδος Blei.

Verbindungen des Molybdäns.

Das Molybdän verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff. Man kennt ein Molybdänoxydul: $\dot{Mo}O$, ein Molybdänsesquioxyd: Mo_2O_3, ein Molybdänoxyd: MoO_2, und ein Molybdänsäureanhydrid oder Molybdäntrioxyd: MoO_3. Letzteres bietet praktisches Interesse dar.

Molybdäntrioxyd.

Molybdäntrioxyd. Molybdänsäureanhydrid: MO_3, stellt ein weisses, krystallinisches, stark glänzendes Pulver dar, welches in der Rothgluth schmilzt, sich beim Erhitzen vorübergehend gelb färbt und in offenen Gefässen als weisser Rauch sich verflüchtigt; in verschlossenen sublimirt es erst in sehr hoher Temperatur. In Wasser ist es schwer löslich, doch röthet die Lösung Lackmus; auch in Säuren löst es sich, einmal geglüht, wenig auf; nicht geglüht ist es aber in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure leicht löslich. So wie es im starren Zustande durch Wasserstoff in hoher Temperatur zu Metall reducirt wird, so wird es auch in seinen Auflösungen durch reducirende Agentien leicht in sauerstoffärmere Oxyde übergeführt.

Man stellt Molybdänsäureanhydrid durch Auflösen von Molybdän in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung, oder durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammonium dar, wobei Ammoniak entweicht und Molybdäntrioxyd in Gestalt weisser Blättchen zurückbleibt.

Molybdänsäurehydrat.

Molybdänsäurehydrat: H_2MO_4, $\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\overset{vi}{M}O_2$. Schmilzt man Molybdäntrioxyd mit den Hydraten oder Carbonaten der Alkalien, so bilden sich Salze entweder der gewöhnlichen zweibasischen Molybdänsäure oder von Polymolybdänsäuren, die den Polywolframsäuren etc. sich analog verhalten. Aus den Salzen der zweibasischen Säure fällt Salzsäure die Molybdänsäure als einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der in überschüssiger Salzsäure leicht löslich ist. Setzt man zu dieser Lösung Zinn oder Zink, so tritt durch den nascirenden Wasserstoff eine Reduction ein, es bilden sich sauerstoffärmere Oxyde, welche die Flüssigkeit zuerst blau, dann grün färben, schliesslich scheidet sich schwarzes Molybdänoxydulhydrat ab.

Eine der löslichen Wolframsäure entsprechende **lösliche Molybdänsäure** erhält man durch Dialyse einer mit Salzsäure versetzten Lösung von molybdänsaurem Natron. Diese Lösung ist aber sehr unbeständig und färbt sich schon durch Einwirkung des Lichtes blau.

Molybdänsaure Salze.

Molybdänsaure Salze. Dieselben leiten sich entweder von der zweibasischen Säure ab oder sie werden auf hypothetische Polysäuren: $H_2Mo_2O_7$, $H_2Mo_3O_{10}$, $H_6Mo_7O_{24}$ bezogen. Sie sind farblos oder gelb, meist krystallisirbar und in Wasser unlöslich; nur die Alkalisalze lösen sich in Wasser leicht auf.

Molybdänsaures Ammonium.

Molybdänsaures Ammonium. Es ist in verschiedenen Sättigungsverhältnissen dargestellt. Das Salz der zweibasischen Säure $(NH_4)_2MoO_4$, erhält man durch Auflösen von Molybdänsäure in überschüssigem concentrirten Ammoniak und Fällen der in einem verschliessbaren Glase enthaltenen Auflösung mit Weingeist. Es stellt monoklinische Prismen dar. Wird die Lösung abgedampft, so verwandelt es sich in das Salz: $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$, das grosse, luftbeständige, hexagonale Säulen bildet.

Phosphormolybdänsäure. Setzt man zur Auflösung des molybdänsauren Ammoniums etwas Salzsäure, so bildet sich ein Niederschlag von Molybdänsäure, der von mehr Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst wird. Bringt man nun eine Phosphorsäure oder eine phosphorsaures Salz haltende Lösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und scheidet beim Erwärmen einen schön gelben Niederschlag ab, der das Ammoniumsalz der Phosphormolybdänsäure: $2[(NH_4)_3PO_4 + 10MO_3] + 3H_2O$ enthält. Wird dieses Salz in Königswasser gelöst und damit gekocht, so wird das Ammonium zerstört und aus der der freiwilligen Verdunstung überlassenen Lösung krystallisirt die freie Phosphormolybdänsäure: $H_3PO_4, 10MoO_3 + 12H_2O$, in gelben monoklinen Prismen. Auf der Bildung des phosphormolybdänsauren Ammoniums beruht eine sehr empfindliche Reaction zum Nachweise der Phosphorsäure und eine Methode zur Trennung dieser Säure. Die freie Phosphormolybdänsäure fällt die sauren Lösungen von Kali-, Rubidium-, Cäsium-, Ammoniumsalzen, sowie organische Basen. Man kann sich daher dieses Verhaltens zur Trennung der Alkaloide bedienen (s. Phosphorwolframsäure S. 660).

Phosphormolybdänsäure.

Molybdänsaures Blei. Dieses Salz findet sich in der Natur als Gelbbleierz: $PbMoO_4$, in schön gelben quadratischen Krystallen oder bräunlich gelben derben Massen.

Molybdänsaures Blei.

Von den Verbindungen des Molybdäns mit Schwefel ist das Schwefelmolybdän: MoS_2, das verbreitetste Molybdänerz und als Molybdänglanz bezeichnet, zu nennen. Das Sulfid: MoS_3 ist ein Sulfosäureanhydrid, welches mit Sulfobasen Sulfosalze bildet.

Molybdän u. Schwefel.

Mit Chlor bildet das Molybdän die Chloride: $MoCl_2$, $MoCl_3$ $MoCl_4$ und $MoCl_5$. Es sind starre, zum Theil unzersetzt sublimirbare Körper, welche durch Wasserstoff in starker Glühhitze zu Metall reducirt werden. Weiterhin kennt man die Oxychloride: $\overset{VI}{Mo}OCl_4$ und $\overset{VI}{Mo}O_2Cl_2$.

Molybdän und Chlor.

Uran.

Symb. U. = 240. Volumgewicht = 18,83. Vier- und sechswerthig.

Das Uran ist, wie obiges Volumgewicht zeigt, ein sehr schweres Metall, ausserdem ist es sehr hart, etwas schmiedbar und schmilzt erst in der Weissgluth, nach Farbe und Glanz gleicht es dem Nickel; an der Luft läuft es gelblich an. Im fein vertheilten Zustande stellt es ein schwarzes Pulver dar, welches schon bei 270° mit grossem Glanze zu Oxyd verbrennt. Das compacte Metall oxydirt sich bei Rothgluth nur auf der Oberfläche; von verdünnten Säuren wird es unter Wasserstoffentwickelung gelöst.

Eigenschaften.

Es gehört zu den seltensten Metallen, gediegen findet es sich in der Natur gar nicht, auch seine Verbindungen sind sehr selten.

Man erhält es am reinsten durch Glühen eines Gemenges von Uranchlorür und Natrium unter einer Decke von Chlorkalium.

Verbindungen des Urans.

Die Verbindungen des Urans sind noch unvollkommen studirt. Seine Sauerstoffverbindungen sind:

$$\text{Uranoxydul} = UO_2,$$
$$\text{Uranoxyd} = UO_3.$$

Beide können unter sich eine Verbindung eingehen, in welcher das Uranoxydul die Rolle einer viersäurigen Basis und das Uranoxyd die einer zweibasischen Säure spielt: Uranoxyduloxyd: $U_3O_8 = \overset{IV}{U}O_2, (\overset{VI}{U}O_3)_2$.

Das Uranoxydul: $\overset{IV}{U}O_2$, ist ein eisengraues oder auch wohl rothbraunes krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft in das oben genannte Uranoxyduloxyd übergeht. Es ist eine Salzbasis, die sich mit Säuren zu den Uranoxydulsalzen (Uranosalzen) verbindet. Man erhält diese durch Auflösen des Urans oder des Uranoxyduls in den betreffenden Säuren. Die Uranoxydulsalze sind grün oder grünlichweiss gefärbt, ihre Auflösungen sind grün und verwandeln sich an der Luft in Uranoxydsalze. Alkalien fällen daraus braunes Uranoxydulhydroxyd: $\overset{IV}{U}(OH)_4$, Schwefelammonium erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefeluran: US_2.

Das Uranoxydul färbt Glasflüsse schwarz und wird daher als schwarze Farbe in der Porcellanmalerei gebraucht.

Schwefelsaures Uranoxydul.

Schwefelsaures Uranoxydul: $\overset{IV}{U}(SO_4)_2 + 8H_2O$, $\overset{IV}{U}O_4(SO_2)_2 + 8H_2O$, stellt grüne, rhombische Krystalle dar. Es findet sich natürlich, aber sehr selten, als Uranvitriol. Künstlich kann es erhalten werden, indem man eine saure Lösung von schwefelsaurem Uranoxydoxydul mit Alkohol vermischt und der Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzt, wodurch eine Reduction eintritt.

Uranchlorür.

Uranchlorür: $\overset{IV}{U}Cl_4$, wird durch Erhitzen von Uran im Chlorgasstrome, von Uranoxydul im Chlorwasserstoffgase, oder endlich durch Glühen eines Gemenges von Uranoxydul oder Oxyd mit Kohle im Chlorgasstrome erhalten. Es bildet glänzende, dunkelgrüne, octaëdrische Krystalle, die in der Glühhitze sich verflüchtigen, zerfliesslich sind und sich in Wasser unter Erhitzung auflösen. Die Lösung verhält sich wie ein Uranoxydulsalz, wird aber beim Kochen zersetzt und hinterlässt beim Abdampfen Uranhydroxyd, während Chlorwasserstoff entweicht.

Im Uranoxydul, seinen Salzen und im Uranchlorür erscheint das Uran entschieden vierwerthig.

Uranoxyd.

Uranoxyd: $\overset{VI}{U}O_3$, durch Erhitzen seines salpetersauren Salzes erhalten, ist ein gelbes Pulver. In höherer Temperatur verwandelt es sich unter Austritt von Sauerstoff in Oxyduloxyd. Erwärmt man das Uranoxyd mit Salpetersäure, so geht es in

Uranoxydhydrat, Uranylhydrat: $UO_3 + H_2O$, ein ebenfalls gelbes amorphes Pulverüber. Im Uranoxyde und seinem Hydrate fungirt das Uran als sechswerthiges Element. Es zeigt, analog der Thonerde, basischen Charakter gegenüber starken Säuren, sauren gegenüber starken Basen. Entsprechend der Hydroxyltheorie deutet man das als Basis fungirende Hydrat als $\overset{VI}{U}O_2(OH)_2$, worin $\overset{VI}{U}O_2$ die Rolle eines zweiwerthigen zusammengesetzten Radicals spielt und folglich 2 At. H in einer Säure zu vertreten vermag. Dieses Radical wird gewöhnlich als Uranyl bezeichnet und seine Salze als Uranylsalze. Die Salze aber, in welchen das Uranoxyd als Säure fungirt, werden als Uranate bezeichnet.

Uranoxydhydrat.

Salpetersaures Uranoxyd. Uranylnitrat: $UO_2(NO_3)_2$ oder $\overset{VI}{U}O_2{}^{ONO_2}_{ONO_2}$. Es kann als Uranoxydhydrat: $\overset{VI}{U}O_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, angesehen werden, worin der Wasserstoff durch das Radical der Salpetersäure, NO_2, ersetzt ist. Es krystallisirt mit 6 Mol. Krystallwasser in grossen grüngelben, rhombischen Säulen oder Tafeln, die in Wasser und Alkohol löslich sind.

Uranylnitrat.

Schwefelsaures Uranoxyd. Uranylsulfat: $\overset{VI}{U}O_2SO_4 + 6H_2O$, $\overset{VI}{U}O_2{}^{O}_{O}SO_2 + 6H_2O$, wird durch Zersetzung des salpetersauren Salzes mit Schwefelsäure dargestellt; es krystallisirt in citronengelben Nadeln.

Uranylsulfat.

Alkalien fällen aus den Uranoxydsalzen das Uranoxydhydrat, welches in kohlensaurem Ammonium löslich ist. Die Uranylsalze zeigen häufig prachtvolle Fluorescenz. Uranoxyd färbt Glasflüsse schön grünlichgelb. Fügt man zu den Lösungen der Uranylsalze Kali- oder Natronlauge, so erhält man gelbe Niederschläge, welche Salze darstellen, in welchen das Uranoxyd als Säure fungirt. Wir bezeichnen sie als uransaure Salze oder Uranate. Solche sind:

Uransaures Kali. Kaliumuranat: $K_2U_2O_7$, und

Uransaures Natron. Natriumuranat: $Na_2U_2O_7$; letzteres wird unter dem Namen Urangelb in den Handel gebracht und wegen seiner Eigenschaft, Glasflüsse gelb mit grünem Reflexe zu färben, in der Glasfabrikation und Glasmalerei angewendet.

Uranate.

Wie man sieht, lassen sich die angeführten uransauren Salze nicht von dem als Säure formulirten Uranoxydhydrate: ${}^{HO}_{HO}\overset{VI}{U}O_2$, ableiten. Die einfachste Auffassung wäre die, dass man sie, entsprechend den früheren sogenannten doppelt chromsauren Salzen, als saure Salze betrachten würde: $M_2O, UO_3 + UO_3$, worin M ein einwerthiges Metall bedeutet. Uebrigens kann man sie auch auf dem schon öfter angedeuteten Umwege auf das obige Uransäurehydrat beziehen: man multiplicirt das Molecül desselben mit 2 und denkt sich aus der also entstandenen Verbindung 1 Mol. Wasser weg:

$$2H_2UO_4 - H_2O = H_2U_2O_7.$$

Dieser „Diuransäure“ kann man dann einer der Dichromsäure analoge Constitution ertheilen: $\left.\begin{matrix} HO\overset{VI}{U}O_2 \\ HO\overset{VI}{U}O_2 \end{matrix}\right\} O$. Die Analogie lässt sich, freilich nicht zu ihrem Vortheile, also begründen: man kann darauf hinweisen, dass diese Säure nicht existirt und dass die daraus ableitbaren sauren Salze gleichfalls fehlen; zwei negative Eigenthümlichkeiten, welche wir bei der Dichromsäure gleichfalls angetroffen haben (vergl. S. 654).

Uranoxyduloxyd: $U_3O_8 = UO_2, 2UO_3$; kann auch als Uranoxydulhydrat aufgefasst werden, worin die 4 At. Wasserstoff der Basis durch 2 At. des Säureradicals Uranyl ersetzt sind: $\overset{IV}{U}\begin{matrix} O \\ O\overset{VI}{U}O_2 \\ O\overset{VI}{U}O_2 \\ O \end{matrix}$. Es ist die in der Natur noch am häufigsten vorkommende Uranverbindung und bildet das unter dem Namen Uranpecherz oder Pechblende bekannte Mineral, meist derbe, scheinbar amorphe, graulich- bis pechschwarze Massen von metallähnlichem Glanze. Von Salpetersäure wird es leicht zu salpetersaurem Uranoxyd aufgelöst.

Geschichtliches.

Das Uran wurde 1789 von Klaproth als eigenthümliches Metall erkannt. Im metallischen Zustande wurde es aber erst 1841 von Peligot dargestellt, der es 1856 auch im compacten Zustande erhielt.

VIII. Metalle der Vanadgruppe.

Wismuth, Vanad, Niobium, Tantal.

Diese Gruppe umfasst, mit Ausnahme des Wismuths, weniger wichtige, seltene und nur zum Theil genauer studirte Metalle. In ihren Sauerstoff- und Chlorverbindungen fungiren dieselben meist als drei- und fünfwerthige Elemente und bieten so in Bezug auf Zusammensetzung und chemischen Charakter mannigfache Analogien mit den Elementen der Stickstoffgruppe dar; jedoch ist der elektronegative Charakter jener Verbindungen weniger stark ausgeprägt, auch sind Verbindungen mit dem Wasserstoff nicht bekannt.

Wismuth.

Symb. Bi. Atomgewicht = 210. Volumgewicht 9,9. Vorwiegend drei- und fünfwerthig.

Eigenschaften.

Das Wismuth ist weiss mit einem Stiche ins Röthliche, von ausgezeichnetem Metallglanze und grossblätterig-krystallinischem Gefüge;

es kann auf einem ähnlichen Wege wie der Schwefel (vergl. S. 191) in wohlausgebildeten, prächtigen Krystallen des hexagonalen Systemes erhalten werden. In dieser Beziehung macht es von den meisten übrigen Metallen, die im tesseralen Systeme krystallisiren, eine Ausnahme und ist dem Arsen und Antimon isomorph. Es hat eine geringe Härte, ist aber so spröde, dass es sich leicht pulvern lässt. Es schmilzt schon bei 264° und ist in der Weissglühhitze leicht flüchtig. Das Wismuth dehnt sich beim Uebergange von dem flüssigen in den festen Aggregatzustand etwas aus und besitzt somit jene Eigenschaft, welche wir beim Wasser einen so tiefgreifenden Einfluss auf den Haushalt der Natur ausüben sahen (s. S. 86, 87).

An trockener Luft verändert es sich nicht, auch an feuchter oxydirt es sich nur oberflächlich. Wird es an der Luft stark erhitzt, so verbrennt es mit schwacher, bläulich weisser Flamme, während sich Wismuthoxyd in Gestalt eines gelben Rauches erhebt. Das Wasser zersetzt es erst in der Weissgluth. Von concentrirter Schwefelsäure wird es beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure gelöst, concentrirte Salpetersäure löst es schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entbindung von Stickstoffdioxyd leicht und vollständig; von Salzsäure wird es nicht angegriffen. Im Chlorgase verbrennt es mit grossem Glanze zu Chlorwismuth.

Vorkommen. Es gehört zu den selteneren Metallen und findet sich meist gediegen, auf Gängen mit Kobalt- und Nickelerzen. Auch in Verbindung mit Schwefel als Schwefelwismuth, ferner als Oxyd und basisches Carbonat (Bismutit) kommt es vor.

Vorkommen.

Gewinnung. Die Gewinnung des Wismuths ist mehr eine physikalische als chemische Operation, denn sie besteht im Ausschmelzen (Aussaigern) des gediegenen Wismuths aus dem Gesteine oder der Gangart. Das so erhaltene Metall ist aber nie chemisch rein, sondern enthält mehrere andere Metalle, wie Eisen, Nickel, Arsen u. a. beigemengt. Durch Erhitzen des käuflichen unreinen Metalles mit Salpeter in einem Tiegel wird es gereinigt, indem dadurch die fremden Metalle, die leichter oxydirbar sind wie das Wismuth, durch den Sauerstoff des Salpeters oxydirt werden, wobei freilich auch ein Theil des Wismuths mit oxydirt wird. Das übrige Wismuth, welches sich auf dem Boden des Tiegels geschmolzen ansammelt, ist dann rein.

Gewinnung.

Geschichtliches. Das Wismuth ist seit dem 15. Jahrhundert bekannt, wurde aber erst 1739 von Pott näher studirt. Früher wurde es auch als Marcasita bezeichnet.

Geschichtliches.

Verbindungen des Wismuths mit Sauerstoff.

Es sind drei Oxyde des Wismuths bekannt:

BiO = Wismuthoxydul,
Bi_2O_3 = Wismuthoxyd,
Bi_2O_5 = Wismuthsäureanhydrid.

Wismuthoxydul.

BiO.

Moleculargewicht = 226.

Eigenschaften.

Es ist ein grauschwarzes Pulver, welches durch seine Neigung, sich höher zu oxydiren, namentlich beim Erhitzen an der Luft, ausgezeichnet ist. Es ist kaum als eine Salzbasis anzusehen und hat den Charakter eines Suboxydes, denn mit Säuren behandelt, zerfällt es in Metall und Oxyd, welch letzteres sich mit der Säure verbindet. Man erhält Wismuthoxydul auf verschiedene Weise, am leichtesten, indem man ein Gemisch einer Lösung von Wismuthchlorür und Zinnchlorür in überschüssige Kalilauge giesst.

Dem Wismuthoxydul entspricht das Wismuthchlorür: $BiCl_2$, welches entsteht, wenn man über erhitztes, überschüssiges metallisches Wismuth einen langsamen Strom von Chlorgas leitet, oder indem man Wismuthchlorid mit Wismuthmetall erhitzt. Es ist eine schwarze, geflossene, mattglänzende Masse, die von Mineralsäuren in Chlorid und Wismuthmetall zersetzt wird. Dieselbe Zersetzung erleidet es bei starkem Erhitzen.

Wismuthoxyd.

Bi_2O_3.

Moleculargewicht = 468.

Es findet sich im Mineralreiche als Wismuthocker oder Wismuthblüthe in derben, erdigen Massen von gelber Farbe, gewöhnlich das gediegene Wismuth begleitend.

Künstlich dargestellt ist es ein schweres, gelbes, schmelzbares Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend rothgelb wird und in der Glühhitze zu einem braungelben Glase schmilzt. Das geschmolzene besitzt ein bedeutendes Lösungsvermögen für andere Metalloxyde; so löst es, ähnlich dem Bleioxyde, die Masse der Schmelztiegel auf. Durch Kohle und Wasserstoff wird es in höherer Temperatur leicht zu Metall

reducirt. Es ist eine nur schwache Basis, dessen Salze sich schon mit viel Wasser zu basischen und sauren Salzen zersetzen.

Man erhält es durch Glühen des basisch-salpetersauren Wismuths oder durch längeres Schmelzen des Metalles an der Luft.

Wismuthhydroxyd.

Wismuthoxydhydrat, Wismuthhydroxyd. Das dem dreiwerthigen Charakter des Wismuths im Wismuthoxyd entsprechende Wismuthoxydhydrat: $Bi(OH)_3$, ist bis jetzt nicht bekannt, sondern nur das: Bi_2O_3, H_2O, welches als $\overset{III}{Bi}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{OH}$ aufgefasst werden kann.

Diese Verbindung fällt beim Vermischen der wässerigen Lösung von Wismuthsalzen mit der eines kaustischen Alkalis in Gestalt eines weissen, flockigen Niederschlages heraus, der beim Trocknen sich in ein weisses Pulver verwandelt. In überschüssigem Alkali ist der Niederschlag nicht löslich, wodurch er sich von unter ähnlichen Bedingungen gefälltem Bleioxydhydrat wesentlich unterscheidet.

Wismuthoxydsalze. Wismuthsalze.

Von den Sauerstoffsalzen des Wismuthoxyds verdienen besondere Erwähnung:

Wismuthsulfat.

Neutrales schwefelsaures Wismuthoxyd. Wismuthsulfat: $Bi_2(SO_4)_3, Bi_2O_6(SO_2)_3$, wird erhalten, indem man das Metall in concentrirter, heisser Schwefelsäure auflöst. Nach dem Verdampfen der überschüssigen Schwefelsäure hinterbleibt es als weisses, amorphes Pulver, welches von Wasser sehr leicht unter Bildung eines basischen Salzes zersetzt wird.

Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd. Salpetersaures Wismuth: $Bi(NO_3)_3, Bi\begin{matrix}ONO_2\\ONO_2\\ONO_2\end{matrix}$. Es bindet 5 Mol. Krystallwasser und bildet dann grosse, wasserhelle, farblose Krystalle, die sich in mit ein paar Tropfen Salpetersäure angesäuertem Wasser ohne Zersetzung auflösen. Man erhält es durch Auflösen von Wismuth in Salpetersäure und Abdampfen.

Magisterium Bismuthi.

Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd (*Magisterium Bismuthi, Bismuthum subnitricum*); Schminkweiss: $BiO, NO_3 + H_2O$. Diese Verbindung kann auf das vorhin erwähnte hypothetische Wismuthoxydhydrat: $Bi\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$, bezogen werden, in welchem 1 At. Wasserstoff durch das Radical der Salpetersäure ersetzt ist: $Bi\begin{cases}ONO_2\\OH\\OH\end{cases}$. Man erhält dieselbe in Gestalt

seidenglänzender Nadeln oder Schuppen, wenn man eine Auflösung des neutralen Salzes in viel Wasser giesst. Dieses basische Salz löst sich nicht oder nur sehr wenig in Wasser. Es wird gegen chronische Magenleiden, insbesondere Magenkrampf, angewendet, auch als weisse Schminke wird es gebraucht. Zu letzterem Zwecke eignet es sich aber schon aus dem Grunde nicht, weil es durch schwefelwasserstoffhaltige Exhalationen geschwärzt wird, auch soll lang andauernder Gebrauch Gesichtsschmerz verursachen.

Ein weiteres basisches Salz: $\overset{III}{Bi}\begin{matrix}O\,N\,O_2\\O\end{matrix}, \overset{III}{Bi}\begin{matrix}O\,H\\O\end{matrix}$, wird ebenfalls als Magisterium bezeichnet, oder ist in dem officinellen Präparate, mit dem vorigen Salze gemengt, enthalten.

Von **Haloidsalzen**, welche diesen Sauerstoffsalzen entsprechen, ist hervorzuheben:

Wismuthchlorid: $\overset{III}{Bi}Cl_3$, welches man durch Verbrennen von Wismuth im Chlorgase in Gestalt einer weissen, körnigen, leicht schmelzbaren und sublimirbren Masse erhält. Aus der Luft zieht sie Wasser an und verwandelt sich in wasserhaltiges, mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirendes Wismuthchlorid: $BiCl_3 + H_2O$. In dieser Form erhält man es auch durch Auflösen des Metalles in Königswasser und Abdampfen der Lösung.

Die Auflösung des Wismuthchlorids erleidet durch Wasser eine ähnliche Zersetzung wie die Sauerstoffsalze. Der dabei sich ausscheidende Niederschlag ist $\overset{III}{Bi}OCl$, Wismuthoxychlorid, ein weisses krystallinisches Pulver.

Erkennung.

Erkennung der Wismuthsalze. Dieselben sind meist farblos, haben ein bedeutendes Volumgewicht und werden, wenn die Säure flüchtig ist, beim Glühen leicht zersetzt. Einige davon sind krystallisirbar und die in Wasser löslichen röthen in ihrer wässerigen Lösung Lackmus. Durch Wasser werden die meisten in ganz charakteristischer Weise zersetzt; es scheidet sich Wismuthoxyd mit einem geringen Theile der vorhandenen Säure als unlösliches, basisches Salz ab, während der grösste Theil der Säure mit dem noch übrigen Wismuth als saures Salz gelöst bleibt. Durch Zink wird aus den Auflösungen der Salze metallisches Wismuth gefällt. Durch Schwefelwasserstoff wird schwarzbraunes Schwefelwismuth gefällt, das in der Wärme durch Salpetersäure leicht löslich ist. Von den, ihnen im Uebrigen sehr ähnlichen Bleisalzen unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten zu Wasser, durch die Unlöslichkeit des durch Alkalien gefällten Hydroxyds in überschüssigem Kali, durch die Löslichkeit des durch chromsaures Kali erzeugten Niederschlages in verdünnter Salpetersäure, endlich dadurch, dass sie bei der Reduction auf Kohle vor dem Löthrohre ein sprödes Metallkorn geben.

Wismuthsäurehydrid. Wismuthpentoxyd.

$\overset{v}{Bi}_2 O_5$.

Moleculargewicht = 500.

Eigenschaften.

Wismuthsäureanhydrid erhält man, indem man in concentrirte Kalilauge, in der sich Wismuthoxydhydrat suspendirt befindet, Chlorgas einleitet. Der rothe Niederschlag, vielleicht die eigentliche Wismuthsäure: $HO\overset{v}{Bi}O_2$, enthaltend, wird durch verdünnte Salpetersäure in der Kälte von Kali und Wismuthoxyd befreit und dann erwärmt, wobei das Anhydrid entsteht. Die eigentliche Wismuthsäure ist aber kaum gekannt, auch ihre Salze sind noch sehr wenig studirt.

In seinem übrigen Verhalten trägt das Wismuthpentoxyd den Charakter eines Superoxydes: es entwickelt beim Erhitzen Sauerstoff und verwandelt sich in Wismuthoxyd, auch bei Behandlung mit concentrirten Säuren entwickelt es Sauerstoff und geht in die entsprechenden Wismuthoxydsalze über; mit Salzsäure entwickelt es Chlor.

Ein dem Wismuthpentoxyd correspondirendes Chlorid: $\overset{v}{Bi}Cl_5$, ist nicht bekannt. Die Brom- und Jodverbindungen des Wismuths entsprechen den Chloriden.

Verbindungen des Wismuths mit Schwefel und Tellur.

Schwefelwismuth.

Schwefelwismuth: Bi_2S_3. Findet sich natürlich als Wismuthglanz in geraden, rhombischen Säulen von stahlgrauer, zuweilen auch gelblich weisser Farbe und vollkommenem Metallglanze. Durch Schmelzen von Schwefel mit Wismuth lässt es sich künstlich darstellen; amorph erhält man es durch Fällung eines löslichen Wismuthsalzes mit Schwefelwasserstoff als braunschwarzen Niederschlag.

Tellurwismuth: Bi_2Te_3. Diese Verbindung bildet ein sehr seltenes Mineral, den Tetradymit, der derbe Massen von körnigem Gefüge oder hexagonale, gewöhnlich tafelartige Krystalle von bleigrauer Farbe und vollkommenem Metallglanze bildet. Er findet sich hauptsächlich in Ungarn, Siebenbürgen und Nord-Carolina, und enthält gewöhnlich noch Schwefel und Selen, zuweilen auch Silber. Auch ein Selenwismuth: Bi_2Se_3, ist dargestellt.

Im Wismuthoxydul und Wismuthchlorür erscheint das Wismuth zweiwerthig, in allen übrigen Verbindungen aber drei- oder fünfwerthig. Doch muss hervorgehoben werden, dass die Verbindungen des zweiwerthigen Wismuths nur sehr unvollkommen studirt und ihre Formeln nicht definitiv festgestellt sind.

Legirungen des Wismuths.

Wismuth legirt sich mit sehr vielen Metallen und ist ein Bestandtheil mehrerer technisch wichtiger Legirungen; die mit Blei und Zinn sind ausserordentlich leicht schmelzbar, einzelne so leicht, dass sie schon in kochendem Wasser schmelzen. Eine solche Legirung ist das sogenannte Rose'sche leichtflüssige Metallgemisch: 1 Thl. Zinn, 1 Thl. Blei, 2 Thle. Wismuth und die aus denselhen Metallen bestehende Legirung zum Löthen: das sogenannte Wismuthloth. Eine Legirung aus gleichen Theilen Wismuth, Zinn und Blei dient dazu, um Abklatsche (Clichés) von Holzschnitten zu machen. Eine Legirung von Zinn, Blei, Wismuth und Quecksilber dient zum Einspritzen anatomischer Präparate.

Vanadium. Vanadin.

Symb. V. Atomgewicht 51,2. Volumgewicht = 5,5. Meist drei- und fünfwerthig.

Eigenschaften.

Das Vanadium, aus seinem Chlorid durch Wasserstoff reducirt, stellt ein krystallinisches, silberglänzendes Metallpulver dar, welches schon an der Luft sich langsam oxydirt, beim Erhitzen im Sauerstoffgas aber zu Vanadinsäure verbrennt. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grüngelber, in Salpetersäure mit blauer Farbe unter Oxydation auf. Mit Natronhydrat geschmolzen, oxydirt es sich unter Wasserstoffentwickelung und bildet vanadinsaures Natron.

Es ist ein sehr seltenes Metall, welches als vanadinsaures Blei (Vanadinbleierz) und vanadinsaures Kupfer, ferner ziemlich reichlich in einem Kupfer-, Blei-, Nickel- und Kobalterze führenden Keupersandstein in Chesshire, endlich als Einmengung in Uranerzen und gewissen schwedischen Eisensorten und Eisenerzen vorkommt.

Mit Sauerstoff bildet es die Oxyde: V_2O, VO, V_2O_3, VO_2 und V_2O_5, welche, wie man sieht, den fünf Oxydationsstufen des Stickstoffs parallel laufen, und analog diesen, als Vanadinmon-, Di-, Tri-, Tetr-, und Pentoxyd unterschieden werden können. Das Vanadinpentoxyd oder Vanadinsäureanhydrid ist ein gelbes oder gelbrothes Pulver, welches schwer in Wasser, leicht in Salpetersäure löslich ist; es ist schmelzbar und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Die wässerige Lösung röthet Lackmus. Gegen starke Säuren verhält es sich wie eine schwache Basis und bildet die sogenannten Vanadylsalze, gegen starke Basen spielt es die Rolle einer Säure und erzeugt die vanadinsauren Salze oder Vanadate. Man kennt eine Metavanadinsäure: HVO_3, und eine Pyrovanidinsäure: $H_4V_2O_7$, während eine der dreibasischen Phosphorsäure entsprechende dreibasische

Vanadinsäure unbekannt ist; doch existirt das ihr entsprechende Natronsalz: Na_3VO_4; ausserdem kennt man meta- und pyrovanadinsaure Salze, sowie verschiedene Polyvanadate (Roscoe).

Auch Chloride und Oxychloride des Vanadins sind dargestellt, so VCl_2, VCl_3, VCl_4, ferner aber auch die Oxychloride $VClO$, VCl_2O und VCl_3O.

Endlich hat man auch Nitride, d. h. Stickstoffverbindungen des Metalles dargestellt.

Geschichtliches. Das Vanad wurde 1830 von Sefström entdeckt. Seine chemischen Verbindungen wurden zunächst von Berzelius untersucht und dieser kam zu dem Schlusse, dass es ein dem Chrom und Molybdän verwandtes Metall sei. 1867 nahm Roscoe die Untersuchungen auf und zeigte, dass der als metallisches Vanad betrachtete Körper das Nitrid oder ein niederes Oxyd dieses Elementes sei, dass das flüchtige Chlorid Sauerstoff enthalte und in seiner Zusammensetzung dem Phosphoroxychlorid entspreche, während die höchste Sauerstoffverbindung ein Pentoxyd sei. Das Vanad gehöre daher nicht zur Chromgruppe, sondern schliesse sich eng an die Stickstoffgruppe an.

Tantal und Niob.

Tantal = Ta. Atomgewicht = 182. Niob = Nb. Atomgewicht = 94.

Wahrscheinlich drei- und fünfwerthig.

Diese beiden Metalle sind sehr selten und im reinen Zustande wohl noch nicht dargestellt. Verbindungen des Tantalsäureanhydrids, Ta_2O_5, und des Niobsäureanhydrids, Nb_2O_5, finden sich in mehreren unter den Namen Tantalite und Columbite zusammengefassten Mineralien. Der Tantalit findet sich vorzugsweise, aber auch da nur selten, in Kimito und Tammela in Finnland und bei Finbo und Broddbo unweit Fahlun in Schweden; der Columbit zu Bodenmais, Zwiesel und Tirschenreuth in Bayern, ausserdem an einigen Orten Finnlands und Nordamerikas. Nach Rammelsberg sind die Tantalite und Columbite als isomorphe Mischungen von tantalsaurem Eisenoxydul und niobsaurem Eisen- und etwas Manganoxydul aufzufassen: $mFe(TaO_3)_2\,nFe(NbO_3)_2$, worin bei den Tantaliten m grösser ist als n und bei den Columbiten n grösser als m. Wie aus diesen Formeln hervorgeht, werden sowohl die Tantal-, wie die Niobsäure als einbasische Säuren aufgefasst, demnach durch $HTaO_3$ und $HNbO_3$ ausgedrückt und ihre Constitution entsprechend der der Salpetersäure gedeutet: $HO\overset{v}{Ta}O_2$ und $HO\overset{v}{Nb}O_2$.

Die Pentchloride $TaCl_5$ und $NbCl_5$ sind flüchtig und werden durch Wasser in Tantalsäure und Niobsäure umgewandelt.

Geschichtliches. Tantal wurde 1801 von Hatchett, Niob 1844 von H. Rose entdeckt. Um das Studium ihrer Verbindungen machten sich ausser den genannten besonders Ekeberg, Berzelius, Blomstrand und Marignac verdient.

IX. Metalle der Zinngruppe.

Zinn, Titan, Zirkonium, Thorium.

In dieser Gruppe lernen wir Metalle kennen, welche zum Kohlenstoff und besonders zum Silicium in einer ähnlichen Beziehung stehen, wie die Metalle der Chromgruppe zum Schwefel und die Metalle der Vanadgruppe zu den Gliedern der Stickstoffgruppe. In ihren Verbindungen mit Sauerstoff fungiren sie als zwei- und vierwerthige Elemente, wie der Kohlenstoff und ihre Dioxyde besitzen auch einen elektronegativen Charakter. Mit Chlor vereinigen sie sich zu flüchtigen Tetrachloriden. Ihre Fluoride, in welchen sie gleichfalls als vierwerthig auftreten, bilden mit gewissen Fluormetallen Doppelsalze, welche den Kieselfluormetallen analog zusammengesetzt und auch mit diesen isomorph sind.

Zinn.

Symb. Sn. Atomgewicht = 118. Volumgewicht = 7,29.
Zwei- und vierwerthig.

Eigenschaften

Das Zinn ist ein Metall von silberweisser, etwas ins Bläuliche ziehender Farbe und von ausgezeichnetem Metallglanze. Es besitzt krystallinische Textur und kann auch in wohlausgebildeten Krystallen des quadratischen Systems erhalten werden. Von dieser krystallinischen Textur scheint es herzurühren, dass es beim Biegen ein knirschendes Geräusch, das Zinngeschrei, vernehmen lässt. Das Zinn ist ein weiches Metall, weicher als Gold, und in gewissem Sinne auch sehr dehnbar, man kann es zu den dünnsten Blättern, der sogenannten Zinnfolie oder Stanniol ausschlagen und es ist überhaupt, namentlich bis auf 100° erwärmt, hämmerbar. Doch ist es keineswegs das, was man als ductil bezeichnet, in besonderem Grade. Es lässt sich zwar zu Draht ausziehen, allein es besitzt eine so geringe Cohärenz, dass ein 2 mm dicker Zinndraht schon bei einer Belastung von 24 kg reisst.

Bei 200° wird Zinn so spröde, dass es sich pulvern lösst. Bei 228° schmilzt es schon, so dass ein Zinnlöffel über einer Kerzenflamme geschmolzen werden kann; in der Weissglühhitze verflüchtigt es sich merklich. Geschmolzenes Zinn erstarrt beim Erkalten stets krystallinisch. Es verändert sich an der Luft und in Berührung mit Wasser nicht; wird es aber an der Luft längere Zeit geschmolzen, so oxydirt es sich an der Oberfläche, indem es sich mit einer grauen Haut (Zinnasche) bedeckt. In der Weissgluth verbrennt es bei Zutritt der Luft mit weisser Flamme. Auch auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers vermag es sich, aber erst in der Rothgluth, zu oxydiren. Bei Gegenwart von Säuren zersetzt es das Wasser; es wird daher von verdünnter Schwefelsäure beim

Kochen unter Wasserstoffentwickelung allmählich oxydirt. Chlorwasserstoffsäure löst es zu Zinnchlorür; Salpetersäure oxydirt es unter heftiger Einwirkung zu Zinnsäure, ohne letztere aufzulösen; von concentrirter Schwefelsäure dagegen wird es unter Entwickelung von Schwefeldioxyd zu schwefelsaurem Zinnoxydul gelöst. Auch von Alkalien wird es unter Wasserstoffentwickelung aufgelöst.

Vorkommen. Das Vorkommen von gediegenem Zinn ist zweifelhaft, jedenfalls ist es eine grosse Seltenheit, überhaupt gehört es zu den weniger verbreiteten Metallen. Am häufigsten kommt es an Sauerstoff gebunden vor und bildet dann den Zinnstein (Kassiterit), ausserdem findet es sich mit Schwefel als Zinnkies. Die wichtigsten Zinnbergwerke sind in Sachsen, Böhmen, England (Cornwall) und Ostindien (Malacca- und Banka-Zinn). Vorkommen.

Gewinnung. Die hüttenmännische Gewinnung des Zinns ist ein Reductionsprocess mittelst Kohle. Das gewöhnlichste Zinnerz, der Zinnstein, wird nämlich nach vorgängiger mechanischer Behandlung — Pochen, Rösten und Waschen — mit Kohle und Zuschlägen geschmolzen und das Zinn durch wiederholtes Umschmelzen gereinigt. Das ostindische und englische Kornzinn sind die reinsten Sorten. Gewinnung.

Geschichtliches. Das Zinn ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Geschichtliches.

Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff.

Das Zinn vereinigt sich mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen:

$$SnO = \text{Zinnoxydul, Zinnmonoxyd},$$
$$SnO_2 = \text{Zinnoxyd, Zinndioxyd}.$$

Das Zinnoxydul ist eine Base, das Zinnoxyd ein basisches und säurebildendes Oxyd.

Zinnoxydul. Zinnmonoxyd.

$\overset{II}{Sn}O$. Moleculargewicht = 134.

Versetzt man eine Lösung von Zinnchlorür mit Kalilauge, so erhält man einen weissen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, $Sn(OH)_2$, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst. Kocht man diese Auflösung, so scheidet sich wasserfreies Zinnoxydul als schwarzer krystallinischer Körper aus, der ausgewaschen und getrocknet, sich unverändert aufbewahren lässt. Fällt man dagegen Zinnchlorürlösung mit kohlensaurem Kali oder Natron, so scheidet sich unter Entweichen der Kohlensäure gleichfalls Zinnoxydulhydrat ab, welches aber an der Luft begierig Sauerstoff aufnimmt und sich in Zinnoxyd verwandelt. Darstellung und Eigenschaften.

Das Zinnoxydul entzündet sich bei mässigem Erhitzen an der Luft wie Zunder und verbrennt zu Zinnoxyd; mit Säuren bildet es die wenig beständigen Zinnoxydul- oder Stannosalze, welche nur ungenügend studirt sind. Von seinen Sauerstoffsalzen heben wir hervor:

Schwefelsaures Zinnoxydul.

Schwefelsaures Zinnoxydul, Stannosulfat, $\overset{II}{Sn}SO_4$ oder $SnO_2\overset{VI}{S}O_2$; es entsteht beim Erwärmen von Zinn mit concentrirter Schwefelsäure; beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in kleinen, körnigen Krystallen aus. Dieses Salz löst sich in kaltem Wasser ohne Zersetzung auf; die Lösung zersetzt sich aber beim Kochen unter Abscheidung eines basischen Salzes.

Zinnoxyd. Zinndioxyd.

$\overset{IV}{Sn}O_2$. Moleculargewicht = 150.

Dieses Oxyd kommt in der Natur als Zinnstein vor, das wichtigste der Zinnerze, welches fast reines Zinnoxyd darstellt. Dasselbe bildet theils wohl ausgebildete Krystalle des quadratischen Systems von bräunlicher bis schwarzer Farbe, theils derbe, ebenso gefärbte Massen von körniger Textur.

Das durch Glühen von Zinn an der Luft dargestellte Zinndioxyd ist ein weisses amorphes Pulver, welches sich, im Chlorwasserstoffstrome geglüht, in kleine quadratische Krystalle verwandelt. In rhombischen Krystallen erhält man es, wenn die Dämpfe von Zinnchlorid gleichzeitig mit Wasserdampf durch eine glühende Röhre geleitet werden. Das Zinndioxyd ist sehr strengflüssig, verwandelt sich aber beim Schmelzen mit den Hydraten der Alkalien in lösliche zinnsaure Salze. Glasflüsse macht Zinndioxyd weiss und undurchsichtig (Milchglas und Email).

Zinnoxydhydrat. Gegen starke Säuren verhält sich dasselbe als Basis und bildet damit die Zinnoxyd- oder Stannisalze; sie sind aber noch wenig studirt. Gegen starke Basen verhält es sich als Säure und bildet die zinnsauren Salze oder Stannate. Die Zinnsäure existirt in mehreren Modificationen:

α-Zinnsäure.

1. Die **gewöhnliche** oder **Alphazinnsäure**: H_2SnO_3 oder $(HO)_2\overset{IV}{Sn}O$. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man eine verdünnte Lösung von Zinnchlorid zum Sieden erhitzt; man erhält einen weissen, voluminösen Niederschlag, dessen Zusammensetzung durch obige Formel ausgedrückt wird. Die Alphazinnsäure ist etwas in Wasser löslich und röthet blaues Lackmuspapier. Von Salpetersäure, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird sie vollständig aufgelöst und bildet damit Zinnoxydsalze, von sehr unbeständigem Charakter. Ferner löst sie sich in Alkalien und erzeugt dann zinnsaure Salze oder Stannate, in welchen sie als

Säure fungirt. Beim gelinden Erwärmen verwandelt sie sich ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung in Metazinnsäure. Folgende zinnsaure Alkalien lassen sich von der gewöhnlichen Zinnsäure ableiten:

Zinnsaures Kali.

Zinnsaures Kali. Kaliumstannat: $K_2SnO_3 + 3H_2O$ oder $K_2O_2\overset{IV}{Sn}O + 3H_2O$; es wird durch Auflösen von Zinnoxydhydrat in Kalilauge, sowie beim Zusammenschmelzen von Zinnoxyd und Aetzkali erhalten. Wird die wässerige Lösung im luftleeren Raume verdampft, so erhält man farblose monokline oder hexagonale Krystalle. Die Lösungen reagiren und schmecken alkalisch.

Zinnsaures Natron.

Zinnsaures Natron. Natriumstannat: Na_2SnO_3 oder $Na_2O_2\overset{IV}{Sn}O$. Es wird wie die vorige Verbindung dargestellt. Im Grossen erhält man es durch Schmelzen von Zinnstein mit Natronhydrat. Es ist ebenfalls in Wasser löslich und krystallisirt in hexagonalen Krystallen, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten. In Kattundruckereien dient es unter dem Präparirsalz als Beize.

β-Zinnsäure.

2. **Metazinnsäure.** Behandelt man metallisches Zinn mit mässig concentrirter Salpetersäure, so bildet sich unter heftiger Reaction ein weisses, in Salpetersäure vollkommen unlösliches Pulver, welches ausgewaschen und bei 100⁰ oder über Schwefelsäure getrocknet dieselbe Zusammensetzung wie die vorige Säure, also H_2SnO_3 besitzt, aber in sehr bemerkenswerther Weise in ihren Eigenschaften davon abweicht. Es ist die Metazinnsäure. Dieselbe ist in Schwefelsäure und Salpetersäure unlöslich, mit concentrirter Salzsäure erwärmt, bildet sie eine Verbindung, welche in Wasser, nicht aber in Salzsäure löslich ist, in ätzenden Alkalien ist sie gleichfalls löslich und erzeugt damit metazinnsaure Salze oder Metastannate. Diese sind nur schwer krystallisirbar und besitzen eine Zusammensetzung, welche sich nicht oder doch nur auf Umwegen mit der des Hydrats in Beziehung setzen lässt.

Metazinnsaures Kali.

Metazinnsaures Kali. Kaliummetastannat. Man löst Metazinnsäure in verdünnter Kalilauge auf und setzt zu der Lösung Stücke von Aetzkali, worauf sich das Salz in Folge seiner Eigenschaft, in concentrirter Kalilauge unlöslich zu sein, als ein weisser körniger Niederschlag abscheidet. Auf analoge Weise erhält man das metazinnsaure Natron. Der einfachste Ausdruck für die Zusammensetzung der beiden Salze ist: $K_2O, 5SnO_2 + 4H_2O$, beziehentlich $Na_2O, 5SnO_2 + 4H_2O$.

Metazinnsaures Natron.

Um diese Zusammensetzung im Sinne der Theorie interpretiren zu können, haben manche Chemiker die 4 Mol. Wasser des Salzes als basisches Wasser betrachtet oder obige Formel verfünffacht, wodurch die Zusammensetzung der Metazinnsäure also formulirt wurde: $H_{10}Sn_5O_{15}$ oder $H_{10}O_{10}(\overset{IV}{Sn}O)_5$. Dadurch erhielten die beiden Salze die „rationellen" Formeln:

$$\begin{matrix}K_2O_2\\H_8O_8\end{matrix}(\overset{IV}{Sn}O)_5 \text{ beziehentlich } \begin{matrix}Na_2O_2\\H_8O_8\end{matrix}(\overset{IV}{Sn}O)_5.$$

Verbindungen des Zinns mit Salzbildnern.

Das Zinn verbindet sich in zwei Verhältnissen mit Chlor:

$\overset{II}{Sn}Cl_2$ = Zinnchlorür, Zinndichlorid,

$\overset{IV}{Sn}Cl_4$ = Zinnchlorid, Zinntetrachlorid.

Die erste Verbindung entspricht den Zinnoxydul-, die zweite den Zinnoxydsalzen.

Zinnchlorür.

Zinnchlorür, Zinndichlorid: $SnCl_2$. Es bildet im wasserfreien Zustande eine starre, weisse, durchscheinende Masse, welche bei 250° schmilzt und bei stärkerer Hitze sich sublimiren lässt. Man erhält wasserfreies Zinnchlorür durch Erhitzen von Zinn in trockenem Chlorwasserstoffgase, oder durch Sublimation des geschmolzenen wasserhaltigen.

Durch Auflösen von Zinn in Chlorwasserstoffsäure und Verdampfen der Lösung erhält man wasserhaltiges Zinnchlorür: $SnCl_2 + 2H_2O$. Dasselbe bildet grosse, klare Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind; wegen seiner Verwendung in der Färberei als Beize wird es im Grossen bereitet und unter dem Namen Zinnsalz in den Handel gebracht. Es vereinigt sich mit mehreren Chlormetallen zu Doppelsalzen.

Die wässerige Auflösung des Zinnchlorürs zersetzt sich mit viel Wasser unter Abscheidung eines basischen Salzes: $Sn\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$ und ist überhaupt nur dann klar, wenn es mit luftfreiem Wasser bereitet oder mit etwas Salzsäure versetzt wurde. Bleibt die klare Lösung mit Luft in Berührung, so verwandelt sich nach und nach das Zinnchlorür in Zinnchlorid und jenes basische Salz:

$$3SnCl_2 + H_2O + O = SnCl_4 + 2Sn(OH)Cl.$$

Das Zinnchlorür ist ein kräftiges Reductionsmittel und entzieht vielen Oxyden ihren Sauerstoff ganz oder zum Theil, so werden z. B. Silber und Quecksilber aus ihren Salzen durch dasselbe reducirt.

Erkennung.

Erkennung der Zinnoxydulsalze. Dieselben sind farblos, röthen Lackmus, schmecken widrig metallisch und sind zum Theil in Wasser löslich. An der Luft ziehen sie begierig Sauerstoff an, beim Glühen gehen sie unter Verlust ihrer Säure, wenn dieselbe flüchtig ist, in Zinnoxyd über. Aus ihren Auflösungen wird durch Zink und Cadmium das Zinn metallisch und krystallinisch als sogenannter Zinnbaum gefällt. Kaustische Alkalien erzeugen weisse Niederschläge, die sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels lösen, beim Kochen dieser Lösung scheidet sich wasserfreies Zinnoxydul ab. Durch Schwefelwasserstoff wird schwarzbraunes Zinnsulfür gefällt.

Zinnchlorid.

Zinnchlorid. Zinntetrachlorid: $\overset{IV}{Sn}Cl_4$. Es ist eine farblose, sehr flüchtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 2,28 Volum-

gewicht, welche bei 120° siedet und sich daher destilliren lässt. Mit wenig Wasser vermischt, erstarrt es zu einem krystallinischen Hydrat, mit viel Wasser vermischt und gekocht, setzt es sich in Chlorwasserstoffsäure und sich ausscheidende Alphazinnsäure um:

$$SnCl_4 + 3 H_2O = H_2SnO_3 + 4 HCl.$$

Es mischt sich in allen Verhältnissen mit Brom und Schwefelkohlenstoff, löst in der Siedhitze rhombischen Schwefel, gewöhnlichen Phosphor und Jod auf. Bei — 20° ist es noch flüssig, mit Wasser bildet es, je nach der Menge desselben, krystallinische Hydrate von verschiedenem Wassergehalt.

Die wasserfreie Verbindung erhält man durch directe Einwirkung von Chlorgas auf Zinn; Zinnfolie in Chlorgas gebracht, entzündet sich von selbst und verbrennt zu Zinnchlorid. Auch durch Destillation eines Gemenges von Zinnfeile und Quecksilberchlorid wird sie erhalten. Das wasserhaltige Zinnchlorid stellt man durch Auflösen von Zinn in Königswasser oder durch Einleiten von Chlorgas in Zinnchlorür dar.

Mit den Chlorverbindungen der Alkalimetalle bildet das Zinnchlorid krystallisirbare Doppelsalze. Das Doppelsalz $SnCl_4, 2H_4NCl$ wird unter dem Namen Pinksalz in der Kattundruckerei gebraucht. Auch mit Phosphorpentachlorid und Schwefeltetrachlorid liefert es krystallisirbare Doppelverbindungen.

Pinksalz.

Erkennung der Zinnoxydlösungen. Nachfolgende Reactionen kommen den Lösungen des Zinnchlorids zu, welche die einzige Verbindung ist, die den Zinnoxydsalzen entspricht und deren Verhalten genau bekannt ist. Die Lösungen desselben reagiren stark sauer und scheiden beim Kochen Alphazinnsäure ab; mit Kali und Natron geben sie einen im überschüssigen Alkali löslichen Niederschlag. Schwefelwasserstoff erzeugt einen gelben Niederschlag von Zinnsulfid (SnS_2), der sich in Schwefelammonium auflöst.

Erkennung.

Mit Brom und Jod vereinigt sich das Zinn zu Verbindungen, die den Chlorverbindungen dieses Metalls analog sind. Mit Fluor bildet es Zinnfluorid, $\overset{IV}{Sn}Fl_4$, welches ähnlich dem Fluorkiesel, Zinnfluormetalle liefert, welche den Kieselfluormetallen proportional zusammengesetzt, damit isomorph und von gleichem Krystallwassergehalte sind. So krystallisirt z. B. Zinnfluorstrontium: $SnFl_4, SrFl_2 + 2 H_2O$, in denselben Formen wie Kieselfluorstrontium: $SiFl_4, SrFl_2 + 2 H_2O$. Man erhält die Zinnfluormetalle durch Behandlung der zinnsauren Salze mit Fluorwasserstoffsäure.

Jod-, Brom- und Fluorzinn.

Verbindungen des Zinns mit Schwefel.

Sie entsprechen dem Oxydul und dem Oxyde.

Zinnsulfür: SnS, erhält man als schwarzbraunen Niederschlag durch Fällung von Zinnchlorür oder einem Zinnoxydulsalze durch Schwefel-

Zinnsulfür.

wasserstoff; durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel als eine bleigraue, blätterig-krystallinische Masse. Von concentrirter Salzsäure wird es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff gelöst. In Schwefelalkalien ist es unlöslich; wird es aber zugleich mit Schwefel gekocht, so bildet sich Zinnsulfid, das lösliche Sulfostannate erzeugt.

Zinnsulfid.

Zinnsulfid: SnS_2, entsteht als hellgelber Niederschlag durch Fällung einer Zinnchlorid- oder Zinnsäurelösung mittelst Schwefelwasserstoff. In glänzenden, goldgelben Krystallblättern erhält man diese Verbindung, indem man durch eine bis zur Rothgluth erhitzte Röhre gleichzeitig den Dampf von Zinnchlorid und Schwefelwasserstoffgas streichen lässt. Im Grossen fabrikmässig durch Erhitzen eines Gemenges von Zinn, Schwefel und Salmiak dargestellt, führt es den Namen **Musivgold** und wird zum Bronziren angewendet. Es ist eine **Sulfosäure** und bildet mit den Schwefelalkalimetallen die leicht löslichen krystallisirbaren **Sulfostannate**. Diese entstehen beim Auflösen von Zinnsulfid in den Hydrosulfiden der Alkalien; durch Säuren werden sie unter Abscheidung von Zinnsulfid wieder zersetzt. **Natriumsulfostannat**: $Na_2SnS_3 = \begin{matrix} NaS \\ NaS \end{matrix} \overset{IV}{Sn} S$, krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in farblosen Octaëdern.

Zinnkies.

Zinnsulfid wird von einigen Mineralogen als Bestandtheil des Zinnkieses angesehen; es ist ein meist derbes, zuweilen auch in tesseralen Krystallen vorkommendes Mineral von stahlgrauer bis messinggelber Farbe, welches ausserdem noch Schwefelkupfer, Schwefeleisen und zuweilen auch Schwefelzink enthält. Er besitzt die Zusammensetzung: $FeCu_2SnS_4$ oder $ZnFeCu_4Sn_2S_8$.

Legirungen des Zinns.

Legierungen.

Das Zinn legirt sich mit vielen Metallen sehr leicht und ist ein Bestandtheil zahlreicher technisch angewendeter Legirungen. So sind das Glockenmetall, das Kanonenmetall und die Medaillenbronze Legirungen von Kupfer und Zinn. Mannheimer Gold ist eine Legirung von Kupfer, Zinn und Zink, ebenso die Statuenbronze. Britannia-Metall ist gewöhnlich eine Legirung von Kupfer, Zinn und Antimon. Das Schnellloth der Klempner besteht aus Zinn und Blei. Der Spiegelbeleg ist Zinnamalgam, d. h. eine Legirung von Zinn und Quecksilber u. s. w.

Das gewöhnliche, zu Geräthschaften verarbeitete Zinn ist stets mit etwas Blei legirt und enthält etwa $1/6$ des letzteren.

Die Anwendungen des Zinns sind bekannt, namentlich auch die zum Verzinnen des Kupfers und Eisenbleches, wobei es geschmolzen auf die reinen Metallflächen aufgetragen wird.

T i t a n.

Symb. Ti. Atomgewicht = 50. Vierwerthig.

Das Titan kennt man bis jetzt nur als graues, schweres, dem reducirten Eisen ähnliches Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft mit blendendem Glanze zu Titansäure verbrennt, schon bei 100° das Wasser zersetzt und von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird.

Eigenschaften.

Es findet sich in der Natur nicht gediegen, wohl aber in Verbindung mit anderen Elementen in mehreren Mineralien, über welche unten berichtet werden wird.

Vorkommen.

Es wird am besten durch Schmelzen von Fluortitankalium mit Natrium und Zink unter einer Decke von Kochsalz erhalten.

Darstellung.

Das Titan wurde 1789 von Gregor im Titaneisen entdeckt. Klaproth wies es bald darauf im Rutil nach und studirte seine chemischen Verhältnisse näher.

Geschichtliches.

Verbindungen des Titans.

Die wichtigeren sind folgende:

Titansäureanhydrid. Titandioxyd: TiO_2; künstlich dargestellt, ist es entweder ein weisses Pulver, welches beim Glühen gelb und braun wird, aber nicht schmilzt, oder es stellt Krystalle dar, welche mit denen des natürlich vorkommenden Rutils übereinstimmen; in letzterer Form erhält man es durch Glühen der amorphen Titansäure in einem Strome von Chlorwasserstoffgas oder noch mehr dem Rutil gleichend, durch Zersetzung des titansauren Zinnoxyduls durch Kieselerde in der Glühhitze. Im Wasserstoffstrome geglüht, verwandelt sich das Dioxyd in das Sesquioxyd Ti_2O_3. Titansäureanhydrid bildet sich beim Verbrennen des Titans an der Luft, wird aber gewöhnlich aus Rutil auf einem ziemlich umständlichen Wege dargestellt.

Titandioxyd, Eigenschaften.

Das Titansäureanhydrid kommt in der Natur mehr oder weniger rein als Rutil, Anatas und Brookit vor. Als Rutil bildet es denen des Zinnsteins isomorphe, gelblich oder röthlich braune, glänzende Krystalle des quadratischen Systems. Als Anatas bildet es zwar ebenfalls quadratische Krystalle, welche sich aber nicht auf die des Rutils zurückführen lassen. Als Brookit endlich krystallisirt es im rhombischen Systeme. Es ist demnach trimorph.

Vorkommen.

Die Hydrate der Titansäure besitzen einen verschiedenen Wassergehalt. Wenn man das Anhydrid mit concentrirter erwärmter Schwefelsäure behandelt, die Lösung mit Wasser verdünnt und dann mit Kalilauge fällt, so erhält man einen flockigen, in verdünnten Säuren löslichen Niederschlag; seine Zusammensetzung soll der Formel H_4TiO_4 entsprechen.

Hydrate der Titansäure.

Er wird als Titansäurehydrat bezeichnet. In der Hitze zersetzt sich dasselbe, indem die Elemente von 1 Mol. Wasser austreten und es bildet sich die als Metatitansäure bezeichnete Verbindung: H_2TiO_3. Auf diese lassen sich verschiedene künstlich hergestellte und natürlich vorkommende Titanverbindungen beziehen. Von den letzteren ist besonders der im regulären System krystallisirende **Perowskit** zu nennen, welcher aus titansaurem Kalk: $CaTiO_3$, besteht. Auch das rhomboëdrische **Titaneisenerz** wird von manchen Mineralogen als ein hierher gehöriges Salz, als titansaures Eisenoxydul: $FeTiO_3$ (mit einer Beimengung von mehr oder weniger Eisenoxyd) angesehen, während andere, sich auf seine Isomorphie mit dem Eisenglanze (s. S. 619) stützend, es als ein isomorphes Gemenge von Titan- und Eisensesquioxyd ansprechen. Der **Sphen** oder **Titanit** ist kieselsaurer und titansaurer Kalk, der am einfachsten dualistisch als: $CaO, 2SiO_2 + CaO, 2TiO_2$, aufgefasst wird. — Ausser den metatitansauren Salzen existiren noch andere, in welchen die Titansäure als Polysäure zu fungiren scheint.

Perowskit. Titaneisenerz. Sphen.

Titanchlorid: $TiCl_4$, erhält man durch Glühen von Rutilpulver und Kohle in trockenem Chlorgase. Es ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes, dem Silicium- und Zinnchlorid sehr ähnliches, durch Wasser sich in Titansäure und Salzsäure zerlegendes Liquidum.

Titanchlorid.

Fluortitankalium: $TiFl_4, 2KFl$; man erhält diese krystallisirbare Verbindung bei der Behandlung von titansaurem Kali mit Fluorwasserstoff. — Die Fluortitanmetalle entsprechen in ihrer Zusammensetzung den gleichnamigen Fluorkiesel- und Fluorzinnmetallen (s. S. 679) und sind auch mit ihnen isomorph.

Fluortitankalium.

Stickstofftitan: Ti_3N_4, erhält man durch Glühen von Titanchloridammoniak in einem Strome von Ammoniakgas in violett kupferfarbenen Schüppchen von vollkommenem Metallglanze. Es bestehen aber auch folgende Verbindungen: TiN_2 und Ti_5N_6; auch kann sich das Titan direct mit dem Stickstoffe vereinigen.

Stickstofftitan.

Zirkonium und Thorium.

Zirkonium, Symb.: Zr = 90. Thorium, Symb. Th. = 231,5. Vierwerthig.

Zirkon.

Zirkonium kommt in einigen seltenen Mineralien, so als Silicat im **Zirkon** (**Hyacinth**) $\overset{IV}{Zr}O_2, SiO_2$, dessen schönfarbige Varietäten als Edelsteine Verwendung finden, vor. Das Metall ist als schwarzes Pulver oder in Gestalt krystallinischer Flitter, nicht aber im compacten Zustande bekannt. Sein, auch als Zirkonsäure bezeichnetes Hydroxyd: $\overset{IV}{Zn}(OH)_4$, ist ein flockiger, weisser Niederschlag, der beim Glühen in Zirkoniumoxyd (Zirkonerde): ZnO_2, übergeht. Mit Kali geschmolzen, bildet die Zirkonerde zirkonsaures Kali, mit Schwefelsäure schwefelsaures Zirkoniumoxyd: $Zr(SO_4)_2 = ZrO_4(SO_2)_2$, worin die 4 At. Wasserstoff des Hydrats durch 2 At. des Radicals SO_2 ersetzt sind.

Zirkonchlorid, $ZrCl_4$, und Zirkonfluorid, $ZrFl_4$, verhalten sich den analogen Titanverbindungen ähnlich.

Thorium. **Thorium** kommt an Kieselsäure gebunden im Thorit: ThO_2, SiO_2 $+ 2H_2O$, an Titan- und Niobsäure gebunden im Pyrochlor, einem sehr complicirt zusammengesetzten Minerale, vor. Das Metall Thorium ist nur als dunkelgraues Pulver bekannt. Seine Verbindungen entsprechen den des Zirkoniums.

Geschichtliches. Geschichtliches. Die Zirkonerde wurde 1789 von Klaproth, die Thonerde 1828 von Berzelius im Thorit entdeckt.

X. Metalle der Bleigruppe.

Hierher gehören Blei und Thallium. Die gemeinsamen Merkmale dieser beiden Elemente sind nicht der Art, dass man die Gruppe als scharf charakterisirt bezeichnen könnte. Gemeinsam haben sie im Gegensatze zu den drei vorhergehenden Metallgruppen den stark elektropositiven Charakter ihrer mittleren Sauerstoffverbindungen, des Bleioxyds, PbO, und des Thalliumoxyduls, Tl_2O; in ersterer Verbindung fungirt aber das Blei als zweiwerthiges, in letzterer das Thallium als einwerthiges Element. In dieser und anderer Hinsicht erscheint das Thallium den Metallen der eigentlichen Alkalien sehr ähnlich; unterscheidet sich aber von den letzteren sehr scharf durch ein hohes specifisches Gewicht und steht in dieser Beziehung wieder dem Blei am nächsten.

Blei.

Symb. Pb. Atomgewicht = 207. Volumgewicht = 11,4. Zwei- und vierwerthig.

Eigenschaften. Das Blei zeigt auf frischen Schnittflächen ein bläulich-weisses Aussehen und einen vollkommenen Metallglanz, an der Luft läuft es aber sehr bald blaugrau an; es ist so weich, dass es sich leicht mit dem Messer schneiden lässt und auf Papier einen grauen Strich giebt. Das Blei besitzt eine grosse Hämmerbarkeit, denn es lässt sich zu sehr dünnen Blättern ausschlagen oder auswalzen; auch eine gewisse Ductilität ist ihm eigen, doch ist diese seiner Hämmerbarkeit nicht proportional und auch nicht mit Festigkeit gepaart; in Folge dessen kann man keine sehr feinen Drähte aus Blei herstellen und reisst ein solcher 2 mm dicker Bleidraht schon bei einer Belastung von 9 kg. Es schmilzt schon bei 335° und verdampft in der Weissgluth. Durch jene Art des Schmelzens und Erstarrenlassens, welche beim Schwefel (S. 191) beschrieben wurde, kann es in Octaëdern krystallisirt erhalten werden.

Das Blei hat eine sehr grosse Affinität zum Sauerstoff, deshalb läuft auch das blanke Metall an der Luft, indem es sich mit einer Oxydschicht bedeckt, blaugrau an. Bei Luftzutritt geschmolzen, oxydirt es sich und verwandelt sich verhältnissmässig rasch in ein gelblich-graues Pulver: die Bleiasche, ein Gemenge von Bleisuboxyd und Bleioxyd, welches sich bei fortgesetztem Erhitzen vollständig in gelbes Bleioxyd verwandelt. Das Wasser zersetzt es weder bei gewöhnlicher noch bei hoher Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren; allein es oxydirt sich an feuchter Luft und im Wasser bei Zutritt von Luft zu Bleioxydhydrat. Eine in destillirtes Wasser getauchte und mit Luft wiederholt in Berührung gebrachte Bleiplatte überzieht sich bald mit einer weissen Kruste von Bleioxydhydrat, welches sich zum Theil in Wasser löst und diesem einen so starken Gehalt an Blei ertheilt, dass Schwefelwasserstoff darin eine Färbung durch gefälltes schwarzes Schwefelblei hervorruft. Da alle löslichen Bleiverbindungen heftige Gifte sind, die, je nach der Menge und Dauer, in welcher sie dem Organismus einverleibt werden, schwere acute oder chronische Erkrankungen nach sich ziehen, da ferner zu unseren Wasserleitungen gewöhnlich Bleiröhren benutzt werden, so ist jenes Verhalten des Bleies zu reinem Wasser von grosser hygienischer Wichtigkeit. Nun bewahrt uns aber in der Regel gerade die nicht chemisch reine Beschaffenheit unserer Brunnenwasser vor Bleivergiftungen; insbesondere wird dies durch ihren Gehalt an schwefelsauren und kohlensauren Salzen bewirkt: es bildet sich unlösliches schwefelsaures und kohlensaures Blei, welches als dünner Ueberzug sich auf dem Blei absetzt und dieses vor weiterer Oxydation sogar schützt. Völlig unbedenklich ist aber die Anwendung der Bleiröhren zu Wasserleitungen doch nicht; man hat nämlich beobachtet, dass, wenn der Gehalt an Nitraten und Chlormetallen gegenüber dem an schwefelsauren und kohlensauren Salzen eine gewisse Grenze überschreitet, wiederum Bleiverbindungen gelöst werden.

Von Salpetersäure wird das Blei unter Entwickelung rother Dämpfe sehr rasch zu salpetersaurem Blei aufgelöst; von Schwefelsäure wird es in der Kälte und in verdünntem Zustande nicht angegriffen, von concentrirter wird es dagegen in der Wärme unter Entwickelung von schwefliger Säure in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, welches etwas in der concentrirten Säure löslich ist, aber beim Verdünnen mit Wasser sich wieder abscheidet. Wegen jenes Verhaltens kann die Concentration der durch den Bleikammerprocess erzeugten Schwefelsäure in Bleigefässen nur bis zu einem gewissen Grade erfolgen (s. S. 183). Chlorwasserstoffsäure greift selbst in concentrirtem und kochendem Zustande das Blei nur wenig an. Organische Säuren dagegen bewirken bei Zutritt der Luft und länger dauernder Einwirkung eine Oxydation des Bleies und in Folge dessen die Bildung von Bleisalzen. Aus diesem Grunde dürfen Speisen, namentlich solche, welche Pflanzensäuren enthalten, in Gefässen von Blei und Bleilegirungen weder bereitet noch aufbewahrt werden.

Ebenso sind irdene Gefässe mit Bleiglasuren, deren Bleioxyd nicht völlig von der Kieselsäure gebunden ist, für die Zwecke der Küche durchaus zu verwerfen. Füllt man solche schlecht glasirte Gefässe (s. S. 588) mit gewöhnlichem Essig und lässt diesen etwa 24 Stunden darin verweilen, so wird das nicht gebundene Bleioxyd gelöst und kann mittelst Schwefelwasserstoff etc. nachgewiesen werden.

Vorkommen. Gediegenes Blei ist bis jetzt nur sehr selten gefunden worden. Dagegen findet es sich sehr häufig in Verbindung mit Schwefel als Bleiglanz; ausserdem tritt es als kohlensaures, schwefelsaures, phosphorsaures, chromsaures u. s. w. Bleioxyd auf.

Vorkommen.

Gewinnung. Für die Gewinnung des Bleies kommt in erster Linie die aus dem Bleiglanze in Betracht, aus welchem die weitaus grösste Menge des jährlich producirten Bleies dargestellt wird. Bei dieser Darstellung befolgt man zwei wesentlich verschiedene Methoden: 1) den Röstprocess, 2) die sogenannte Niederschlagarbeit. Bei dem Röstprocess, welcher am häufigsten in Anwendung kommt, wird der Bleiglanz in eigenthümlich construirten Flammöfen zuerst geröstet. Diese Röstung wird so geleitet, dass ein Theil des Bleiglanzes in Bleioxyd und schwefelsaures Blei verwandelt wird, während ein anderer Theil unverändert bleibt. Bei erhöhter Temperatur treten nun die Bestandtheile dieses Gemenges in der Weise in Reaction, dass der Schwefel des unzersetzten Bleiglanzes durch den Sauerstoff des Bleioxyds oder des schwefelsauren Bleies zu schwefliger Säure oxydirt wird; durch diese gegenseitige Reduction wird dann auf beiden Seiten metallisches Blei gebildet. Das Eigenthümliche und Interessante dieses Processes ist, dass der Schwefel des Bleiglanzes das Reductionsmittel für das Bleioxyd und das schwefelsaure Blei und umgekehrt der Sauerstoffgehalt dieser Bestandtheile das Reductionsmittel für das Schwefelblei bilden. Je nachdem man sich vorstellt, dass Bleiglanz und Bleioxyd oder Bleiglanz und schwefelsaures Blei in Wechselwirkung treten, wird der Process durch folgende zwei Gleichungen veranschaulicht:

Gewinnung.

$$1.\ PbS + 2\,PbO = 3\,Pb + SO_2$$
$$2.\ PbS + PbSO_4 = 2\,Pb + 2\,SO_2$$

Bei der Niederschlagarbeit wird der Bleiglanz mit zerkleinertem Roheisen und Frischschlacke in Flammöfen zusammengeschmolzen, wobei das Eisen sich mit dem Schwefel des Bleiglanzes vereinigt; das metallische Blei sammelt sich unter der aus Schwefeleisen, unzersetztem Bleiglanz etc. bestehenden Schlacke, dem sogenannten Bleistein, an und wird ausgeschöpft. Der Bleistein wird in der Regel zur Nutzbarmachung des noch darin enthaltenen Metalls weiteren Processen unterworfen.

Das auf diesen Wegen erhaltene Blei heisst Werkblei. Nun ist der Bleiglanz nicht selten gold- und insbesondere silberhaltig. Ist dies der Fall, so gehen diese Metalle in das Werkblei über. Solches Blei

wird zur Gold- und Silbergewinnung benutzt, indem man es auf eigens construirten Herden, sogenannten Treibherden, unter beständigem Luftzutritte schmilzt, wobei sich das Blei oxydirt und als sogenannte Bleiglätte abfliesst, während Gold und Silber unoxydirt zurückbleiben. Die so erhaltene Bleiglätte: Bleioxyd, wird mit Kohle reducirt und so auch auf diese Weise wieder Blei, sogenanntes Frischblei, erhalten. Dieses Verfahren, welches als Treibarbeit oder Abtreiben bezeichnet wird, war schon zu Plinius' Zeiten bekannt, wird aber gegenwärtig entweder nach der von Pattinson 1833 oder nach der von Parkes 1850 abgeänderten Methode in Anwendung gebracht. Auf beide Methoden werden wir beim Silber zurückkommen.

Im Kleinen erhält man reines Blei durch Reduction von Bleioxyd mit Kohle.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Blei ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Verbindungen des Bleies mit Sauerstoff.

Das Blei verbindet sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen. Die Oxyde, deren Zusammensetzung mit Bestimmtheit festgestellt ist, sind folgende:

Pb_2O = Bleisuboxyd,
PbO = Bleioxyd,
Pb_2O_3 = Bleisesquioxyd,
PbO_2 = Bleisuperoxyd.

Ausserdem ist noch ein Oxyd des Bleies bekannt, die Mennige, Pb_3O_4, welche entweder für eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisesquioxyd oder für eine solche von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd angesehen wird; jedenfalls ist sie kein selbständiges Oxyd des Bleies.

Bleisuboxyd.

Pb_2O.

Moleculargewicht = 430.

Eigenschaften.

Es ist ein sammetschwarzes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft zu Bleioxyd verglimmt. Mit Säuren behandelt oder bei Luftabschluss auf etwa 400° erhitzt, zerfällt es in Blei und Bleioxyd. Das Anlaufen des Bleies an der Luft scheint durch die Bildung von Suboxyd bedingt zu sein.

Darstellung.

Es wird erhalten, indem man oxalsaures Bleioxyd bei Luftabschluss auf eine Temperatur bringt, welche 300° nicht überschreitet.

Bleioxyd.

PbO.

Moleculargewicht = 223.

Das Bleioxyd stellt ein bald citronen-, bald röthlich gelbes Pulver dar, welches sich bei jedesmaligem Erhitzen braunroth färbt, in der Rothglühhitze schmilzt, beim Erkalten krystallinisch erstarrt und sich in der Weissglühhitze, jedoch nicht so leicht wie Blei, verflüchtigt. In Wasser ist es etwas löslich; in gewissen Säuren, namentlich in Salpetersäure und Essigsäure löst es sich leicht und bildet damit Salze.

Eigenschaften.

Reines Bleioxyd erhält man durch gelindes Glühen des kohlensauren und salpetersauren Bleies. Im Grossen und für gewöhnliche Zwecke auch in genügender Reinheit, wird es beim Abtreiben des silber- und goldhaltigen Bleies als Nebenproduct erhalten, oder durch gelindes Schmelzen von Blei an der Luft dargestellt. Ersteres kommt unter dem Namen Bleiglätte (*Lithargyrum*), letzteres als Massicot in den Handel.

Die Bleiglätte findet zur Bereitung von Firnissen, zur Mennigefabrikation, zur Erzeugung der gewöhnlichen Töpferglasur, der optischen Glassorten etc. Verwendung. In der Pharmacie dient es zur Herstellung des Bleiessigs (basisch-essigsauren Bleioxyds) und des Bleipflasters (*Emplastrum Lithargyri simplex*), welches die einfachste Form und zugleich das gewöhnliche Constituens der übrigen Pflaster ist.

Bleioxydhydrat, Bleihydroxyd: $\overset{II}{Pb}(OH)_2$, wird als weisser flockiger Niederschlag durch Fällen eines Bleisalzes mit Ammoniak oder Natronlauge erhalten. Es verliert beim Glühen Wasser und geht in reines Bleioxyd über. Bleihydroxyd ist etwas in Wasser und ziemlich leicht in überschüssigem Kali und Natron, auch in Kalkhydrat löslich. Es ist eine Salzbase und liefert mit Säuren die Bleisalze. Auch mit Alkalien verbindet es sich und verhält sich in diesen Verbindungen ähnlich wie die Thonerde in den Aluminaten, d. h. elektronegativ.

Bleioxydhydrat.

Bleioxydsalze. Bleisalze.

Das Bleioxyd und sein Hydrat sind starke Basen, welche mit Sauerstoffsäuren wohl charakterisirte, neutrale Salze liefern. Ausserdem ist es ausgezeichnet durch seine Neigung, basische Salze zu bilden; letztere lassen sich in sehr einfacher Weise auf das Bleioxydhydrat beziehen. Die wichtigeren Bleioxydsalze sind folgende:

Schwefelsaures Bleioxyd. Bleisulfat: $PbSO_4$ oder $\overset{II}{Pb}O_2SO_2$. Dieses Salz findet sich im Mineralreiche als Bleivitriol (Anglesit), der,

Schwefelsaures Blei.

isomorph mit dem Baryt und Coelestin, im rhombischen Systeme krystallisirt. Man erhält es in Gestalt eines schweren weissen pulverförmigen Niederschlages durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Schwefelsäure oder löslichen schwefelsauren Salzen. Es ist in Wasser und auch in verdünnten Säuren sehr wenig löslich; von concentrirter Schwefelsäure wird es aber in merklicher Menge aufgenommen, beim Verdünnen mit Wasser jedoch daraus zum grössten Theile wieder ausgefällt. Daher kommt es, dass die englische Schwefelsäure beim Verdünnen sich stark trübt und dann in der Ruhe einen schweren weissen pulverförmigen Niederschlag von schwefelsaurem Blei absetzt. In der Hitze wird es nicht zersetzt; es schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mit Kohle geglüht, wird es zu metallischem Blei reducirt, unter gleichzeitiger Entwickelung von Schwefeldioxyd. Doch werden bei dieser Einwirkung, je nach der Dauer derselben und je nach der Menge der zugesetzten Kohle, auch Schwefelblei und Bleioxyd gebildet. Auch auf nassem Wege kann das schwefelsaure Blei reducirt werden und zwar durch Zink in einer Chlornatriumlösung: $PbSO_4 + 2\,NaCl + Zn = Na_2SO_4 + ZnCl_2 + Pb$.

Salpetersaures Blei.

Salpetersaures Bleioxyd. Bleinitrat: $Pb(NO_3)_2$ oder $\overset{II}{Pb}{}^{ONO_2}_{ONO_2}$. Dieses Salz bildet grosse milchweisse octaëdrische Krystalle, löst sich in Wasser leicht auf, ist aber in concentrirter Salpetersäure unlöslich. In der Hitze wird es in Sauerstoff, Stickstofftetroxyd und Bleioxyd zerlegt, worauf seine Anwendung zur Darstellung des Stickstofftetroxyds (s. S. 235) beruht. Man erhält es durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure.

Phosphorsaures Blei.

Phosphorsaures Bleioxyd. Bleiphosphat: $Pb_3(PO_4)_2$ oder $\overset{II}{Pb_3}O_6(\overset{V}{P}O)_2$. Diese Verbindung erhält man durch Fällung eines löslichen Bleisalzes mit einfach-saurem phosphorsaurem Natron in Gestalt eines weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlages. Auf Kohle erhitzt, verwandelt sich das Salz unter theilweiser Reduction seines Bleioxydgehaltes in pyrophosphorsaures Bleioxyd, $\overset{II}{Pb_2}O_4\left.{}^{PO}_{PO}\right\}O$:

$$Pb_3(PO_4)_2 + C = CO + Pb + Pb_2P_2O_7.$$

Das Grün- und Braunbleierz (Pyromorphit) besteht aus Bleiphosphat und Bleichlorid: $3\,Pb_3(PO_4)_2 + PbCl_2$. In dem Mimetesit ist das phosphorsaure Blei durch das isomorphe arsensaure Blei meist ganz vertreten $3\,Pb_3(AsO_4)_2 + PbCl_2$. Man pflegt diese und analog zusammengesetzte Mineralien als Pyromorphite zusammenzufassen; sie krystallisiren im hexagonalen System und sind isomorph mit dem Apatit (s. S. 548).

Kieselsaures Blei.

Kieselsaures Bleioxyd. Bleisilicat. Kieselsäure und Bleioxyd schmelzen sehr leicht und in verschiedenen Verhältnissen zu schweren

äsern zusammen. Wegen dieses Umstandes löst Bleioxyd in der
ühhitze die Masse der Thontiegel und Thongefässe auf. Das kiesel-
ure Blei ist der Hauptbestandtheil der bleihaltigen Gläser (s. S. 561),
rner der Glasur der gewöhnlichen Töpferwaaren. Auf die
othwendigkeit, dass das Bleioxyd der Glasur völlig von der Kieselsäure
bunden werde, was durch starkes Brennen bewirkt wird, wurde schon
588 hingewiesen.

Kohlensaures Bleioxyd. Bleicarbonat: $PbCO_3$ oder $\overset{II}{Pb}O_2CO$. Bleicarbonat.
findet sich im Mineralreiche krystallisirt als Weissbleierz (Cerussit).
isselbe bildet meist weisse, durchscheinende, wohlausgebildete Krystalle
s rhombischen Systems, welche isomorph mit dem Aragonit sind.
urch Fällung eines Bleisalzes mit kohlensaurem Ammonium erhalten,
ellt es ein schweres, weisses, in Wasser unlösliches Pulver dar.

Kohlensaures Kali oder Natron fällen aus Bleilösungen basische
arbonate, deren Zusammensetzung je nach der Temperatur und der
oncentration der Lösungen eine wechselnde ist. Ein derartiges basi-
hes Salz ist das sogenannte Bleiweiss, die bekannte, am häufigsten
igewendete weisse Malerfarbe. Seiner Zusammensetzung entspricht ge-
öhnlich die empirische Formel $2\,PbCO_3, Pb(OH)_2$ und diese lässt sich
if 3 Mol. Bleioxydhydrat beziehen, worin 4 At. Wasserstoff durch 2 At.
s Radicals der Kohlensäure ersetzt sind:

$Pb\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ $Pb\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ $Pb\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$	$PbOH$ $\begin{matrix}O\\PbO\end{matrix}CO$ $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}CO$ $Pb\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$
3 Mol. Bleioxydhydrat	1 Mol. basisch-kohlensaures Bleioxyd.

Das Bleiweiss wird im Grossen fabrikmässig dargestellt. Man be-
lgt hierbei verschiedene Methoden, welche jedoch auf ein und dasselbe
rincip zurückgeführt werden können. Die älteste Methode ist die
genannte holländische. Spiralförmig zusammengerollte Bleibleche
werden auf den zapfenartig erhöhten Boden irdener,
glasirter Töpfe gestellt; in jeden derselben giesst man
etwas Essig und bedeckt ihn dann mit einer Bleiplatte.
Die also vorgerichteten und in Fig. 208 abgebildeten
Töpfe werden reihenweise neben- und übereinander in
Pferdemist eingegraben. Durch die Wärme des ver-
wesenden Düngers werden Essigdämpfe gebildet, welche
unter dem gleichzeitigen Einfluss der atmosphärischen

Fig. 208.



uft das Blei oxydiren und in basisch essigsaures Blei verwandeln. Das
tztere wird durch die Kohlensäure, welche ein Product der Verwe-
ing ist, in basisch kohlensaures Blei übergeführt. Nach einem län-

geren Zwischenraume werden die Bleiplatten herausgenommen, durch Abklopfen von dem darauf sitzenden Bleiweiss befreit und dann wieder in die Töpfe gebracht. Dies wird so lange wiederholt, bis die Bleche gänzlich zerstört, d. i. in Bleiweiss verwandelt sind. Durch Auswaschen und Schlämmen wird das Rohproduct von basisch essigsaurem Blei und unangegriffenen Bleitheilchen befreit.

Rationeller ist das von Thenard und Roard vorgeschlagene Verfahren, welches gewöhnlich als das französische bezeichnet wird. Es besteht darin, dass man durch Auflösen von Bleioxyd in Essigsäure basisch essigsaures Blei erzeugt und in dieses Kohlensäure einleitet. Dadurch wird basisches Carbonat gefällt und in Lösung bleibt neutrales essigsaures Bleioxyd, welches, mit neuen Mengen von Bleioxyd digerirt, sich wieder in das basische Salz verwandelt, das demselben Processe unterzogen wird u. s. w. Wie man sieht, befriedigt das Verfahren in theoretischer Hinsicht vollkommen, denn durch eine gegebene Menge Essigsäure liesse sich, theoretisch genommen, eine unendliche Menge Bleioxyd in Bleiweiss umwandeln. Aber es wird dadurch ein Product erhalten, welches eine geringere Deckkraft besitzt, als das nach der älteren, weniger rationellen Methode erzeugte. — Eine Verbindung des kohlensauren Bleioxyds mit kohlensaurem Kalk findet sich im Mineralreiche in dem als Plumbocalcit: $PbCO_3 + nCaCO_3$, bezeichneten Minerale, welches isomorph mit dem Kalkspath ist.

Bleioxyd u. Basen.

Verbindungen des Bleioxyds mit Basen. Gegen starke Basen, wie die Alkalien und alkalischen Erden es sind, verhalten sich Bleioxyd und Bleihydroxyd gewissermaassen als Säuren. Sie lösen sich nämlich in kaustischen Alkalien, in Baryt- und Kalkwasser auf und in diesen Lösungen sind Verbindungen des Bleioxyds mit den basischen Oxyden anzunehmen, in welchen das Bleioxyd den elektronegativen Bestandtheil bildet, deren Zusammensetzung aber noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist.

Bleioxydkalk.

Der Bleioxydkalk schmeckt ätzend, ist in Wasser ziemlich schwer auflöslich und seine Auflösung färbt Wolle, Nägel und Haare schwarz, indem der in diesen thierischen Geweben enthaltene Schwefel mit dem Blei sich zu schwarzem Schwefelblei verbindet. Aus diesem Grunde wird auch die Auflösung des Bleioxyds in Kalkwasser zuweilen als Cosmeticum zum Schwarzfärben der Haare angewendet. Lässt man eine solche Auflösung an der Luft verdunsten, so wird Kohlensäure aufgenommen und es scheiden sich kleine nadelförmige Krystalle von kohlensaurem Bleioxydkalk aus, welche die Form des natürlichen Plumbocalcits besitzen.

Erkennung der Bleisalze.

Erkennung der Bleisalze. Dieselben sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, und nur einige davon sind in Wasser löslich. Diese schmecken adstringirend süsslich und röthen Lackmus. Aus ihren Auflösungen wird durch hineingestelltes Zink, Cadmium und auch durch

Zinn das Blei als sogenannter Bleibaum gefällt. Durch Kali- und Natronlauge wird daraus weisses, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösliches Bleioxydhydrat niedergeschlagen. Salzsäure erzeugt in concentrirten Lösungen einen weissen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag von Chlorblei, Schwefelsäure und schwefelsaure Salze bewirken gleichfalls weisse, in Wasser und verdünnter Säure fast unlösliche Niederschläge von schwefelsaurem Bleioxyd. Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen schwarzes Schwefelblei. Werden Bleiverbindungen mit kohlensaurem Natron gemengt auf Kohle in der Reductionsflamme erhitzt, so erhält man leicht Kügelchen von metallischem Blei, die sich unter dem Hammer ausplatten lassen; gleichzeitig beschlägt sich die Kohle mit gelbem Bleioxyd. — Alle Bleiverbindungen sind giftig und veranlassen, in kleineren und wiederholten Dosen in Form von Staub eingeathmet oder in Lösungen dem Organismus einverleibt, ein eigenthümliches Leiden, die Bleikolik, der namentlich Tüncher, Maler, Schriftsetzer und Arbeiter in Bleiweissfabriken ausgesetzt sind. Ein charakteristisches Symptom dieser Erkrankung ist, dass das Zahnfleisch schieferfarbig wird und einen bläulichen Saum um die Zähne bildet.

Bleisesquioxyd.

Pb_2O_3.

Moleculargewicht = 462.

Eigenschaften.

Dasselbe stellt ein rothgelbes, zartes, nicht krystallinisches Pulver dar, welches beim Glühen in Bleioxyd und Sauerstoff zerfällt. Bei Behandlung mit Säuren zerfällt es, meist schon ohne Erwärmung, in ein Bleisalz der angewendeten Säure und in Bleisuperoxyd. Nach diesem Verhalten kann es als eine Verbindung von Bleioxyd und Bleisuperoxyd betrachtet werden.

Es bildet sich, wenn man eine Lösung des Bleioxyds in Kali mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron vermischt.

Bleisuperoxyd.

PbO_2.

Moleculargewicht = 239.

Vorkommen und Eigenschaften.

Bleisuperoxyd findet sich im Mineralreiche als Schwerbleierz in rhomboëdrischen Krystallen oder derb von eisenschwarzer Farbe. Auf künstlichem Wege dargestellt, ist es ein amorphes, schweres, dunkelbraunes Pulver. Es zersetzt sich beim Erwärmen sehr leicht, indem es

die Hälfte seines Sauerstoffs verliert, der gasförmig entweicht, während Bleioxyd zurückbleibt. Durch gewisse organische Substanzen, sowie durch Schwefel und Schwefeldioxyd wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Reibt man Schwefel damit zusammen, so entzündet er sich; mit Schwefeldioxyd wird es glühend, indem es sich dabei in schwefelsaures Blei verwandelt (s. S. 174, 195). Ueberhaupt tritt es an diejenigen Säuren, welche fähig sind, sich höher zu oxydiren, Sauerstoff ab, und das entstandene Oxyd erzeugt mit der nun gebildeten Säure ein Bleisalz. Es ist demnach ein sehr kräftiges Oxydationsmittel, welches namentlich in der organischen Chemie als solches vielfache Anwendung findet. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt es Sauerstoffgas und verwandelt sich dann in schwefelsaures Bleioxyd; mit Salzsäure entwickelt es Chlorgas, während Chlorblei und Wasser sich bildet: $PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + 2Cl + 2H_2O$. Auch durch Licht erleidet es allmählich eine partielle Zersetzung in Mennige und Sauerstoffgas.

Mit mehreren basischen Oxyden geht es Verbindungen ein, in welchen es gewissermaassen den elektronegativen Bestandtheil darstellt. Es kann deshalb als ein Säureanhydrid betrachtet werden. Das diesem entsprechende Hydrat, H_2PbO_3 oder $(HO)_2\overset{IV}{Pb}O$, bildet sich bei der Elektrolyse von Bleisalzen.

Am einfachsten erhält man Bleisuperoxyd durch Behandeln von Mennige mit Salpetersäure, wobei salpetersaures Bleioxyd in Lösung geht, während Bleisuperoxyd als braunes Pulver zurückbleibt. Reiner erhält man es durch Fällung einer Lösung von essigsaurem Blei mittelst reinen kohlensauren Natrons und Einleiten von Chlorgas in die dünne breiige Masse. Das Chlor wirkt hierbei durch Wasserzersetzung höher oxydirend auf das Bleioxyd.

Mennige.

Mennige (*Minium*): Pb_3O_4. Unter diesem Namen kommt ein Bleioxyd in den Handel, welches ein sehr schön ziegelrothes schweres Pulver darstellt und durch Erhitzen von Massicot in eigens construirten Flammöfen im Grossen dargestellt wird. Ihr schon erwähntes Verhalten gegen Salpetersäure macht es wahrscheinlich, dass die Mennige als eine Verbindung von Bleioxyd und Bleisuperoxyd anzusehen sei: $PbO_2, 2PbO$, weil sie, damit behandelt, salpetersaures Bleioxyd liefert, während Bleisuperoxyd ungelöst zurückbleibt.

Die Mennige findet bei der Fabrikation des Krystallglases, in der Töpferei und als Malerfarbe eine ausgedehnte Anwendung. Auch in den Apotheken wird sie gewöhnlich vorräthig gehalten, obwohl sie keine Anwendung mehr findet. Früher wurde ein *Emplastrum Minii* bereitet.

Verbindungen des Bleies mit Salzbildnern.

Chlorblei.

Chlorblei: PCl_2. Findet sich in der Natur als Cotunnit, ein am Krater des Vesuvs vorkommendes Mineral. Das künstlich dargestellte

bildet kleine weisse, glänzende, sechsseitige Nadeln und Blättchen, die noch unter der Glühhitze schmelzen und beim Erkalten zu einer hornartigen, mit dem Messer schneidbaren Masse (Hornblei) erstarren. Es ist in Wasser nur wenig löslich. Am leichtesten erhält man es durch Behandlung von Bleioxyd mit Chlorwasserstoffsäure, oder auch wohl durch Vermischung der Lösung eines Bleisalzes mit Chlornatriumlösung oder Chlorwasserstoffsäure, wobei es sich als dicker, weisser, krystallinischer Niederschlag absetzt.

Bleioxychloride.

Das Chlorblei verbindet sich mit Bleioxyd. Eine solche Verbindung, $PbCl_2, 2PbO$, ist das unter dem Namen Mendipit bekannte, und bei Curchill an den Mendip-Hills in Somersetshire vorkommende Mineral. — Durch Glühen von Mennige mit Salmiak erhält man eine als Casselergelb bezeichnete Malerfarbe, deren Zusammensetzung durch die Formel $PbCl_2, 7PbO$ annähernd ausgedrückt wird. Eine Verbindung von Chlorblei mit Kalk: $PbCl_2, 2CaO$, erhält man durch Vermischen einer warmen Lösung von Chlorblei mit Kalkwasser. Chlorblei ist auch ein Bestandtheil der Pyromorphite (s. S. 688).

Jodblei.

Jodblei: PbJ_2. Stellt ein schön gelbes, schweres Pulver dar, welches beim Erwärmen unter Entwickelung von Jod schmilzt und in starker Glühhitze sich verflüchtigt. In kaltem Wasser kaum löslich, löst es sich in kochendem auf und fällt beim Erkalten der Lösung in prachtvollen goldgelben und goldglänzenden Krystallblättchen heraus. — Man erhält es durch Fällung eines löslichen Bleisalzes mit Jodkalium.

Das Jodblei kann sich gleichfalls mit Bleioxyd verbinden und so Bleioxyjodide bilden.

Bromblei.

Bromblei: $PbBr_2$, verhält sich dem Chlorblei sehr ähnlich.

Verbindungen des Bleies mit Schwefel und Selen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich das Blei mit Schwefel in mehreren Verhältnissen vereinigen lässt; genau gekannt ist aber nur

Schwefelblei.

Einfach-Schwefelblei: PbS. Diese Verbindung stellt das am häufigsten vorkommende Bleierz, den Bleiglanz dar, der entweder derbe, metallglänzende Massen oder sehr schöne, wohlausgebildete Krystalle des tesseralen Systems von bleigrauer Farbe bildet. Künstlich erhält man Einfach-Schwefelblei in einer dem Bleiglanze sehr ähnlichen Modification durch Zusammenschmelzen von Blei mit Schwefel, als amorphen braunschwarzen Niederschlag durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff.

Das Schwefelblei schmilzt in der Rothgluth, ist in noch stärkerer Hitze etwas flüchtig und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Ueber die Veränderungen, welche es beim Rösten an der Luft und Erhitzen der Röstproducte erleidet, wurde S. 685 berichtet. Concentrirte Salpeter-

säure oxydirt es grösstentheils zu schwefelsaurem Blei, verdünnte führt es unter Abscheidung von Schwefel mehr in salpetersaures Blei über.

Heisse concentrirte Salzsäure löst es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Selenblei.

Selenblei: PbSe. Findet sich als Mineral, welches Clausthalit oder auch, wenn es eine Beimengung von Kobalt enthält, Selenkobaltblei genannt wird; es bildet meist bleigraue, dem körnigen Bleiglanz sehr ähnliche Massen, doch nur selten deutlich erkennbare Krystalle des tesseralen Systems. Sein Fundort, Clausthal am Harz, gab zu seiner Bezeichnung Veranlassung. In Salpetersäure ist das Mineral unter Abscheidung von rothem Selen und Bildung von salpetersaurem Blei löslich.

Legirungen des Bleies.

Das Blei vereinigt sich beim Schmelzen mit mehreren Metallen zu Legirungen, von denen einige technische Anwendung finden. So ist die Masse der Buchdruckerlettern eine Legirung von Blei mit Antimon (Hartblei). Das verarbeitete Zinn unserer Zinngeschirre eine Legirung von Blei und Zinn; auch das Schnellloth und gewöhnliche Loth der Metallarbeiter sind Legirungen von Blei und Zinn. Alle diese Legirungen haben einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, wie jener ihrer Bestandtheile ist.

Thallium.

Symb. Tl. Atomgewicht = 204. Volumgewicht 11,86.
Ein- und dreiwerthig.

Eigenschaften.

Das Thallium ist äusserlich ein dem Blei sehr ähnliches Metall; es besitzt auf frischen Schnittflächen vollkommenen Metallglanz, aber nicht den bläulichen Schein des Bleies, sondern eine mehr silberweisse Farbe; an der Luft läuft es an, oxydirt sich an feuchter Luft sehr rasch und verliert dadurch seinen Glanz; in Wasser erhält es ihn wieder, indem sich das gebildete Oxydul darin auflöst. Die Lösung besitzt eine stark alkalische Reaction. An und für sich zersetzt es das Wasser selbst in der Siedehitze nicht, nur bei gleichzeitigem Zutritt von Luft oxydirt es sich. Um seine oxydfreie Oberfläche zu erhalten, bewahrt man es am besten in luftfreiem Wasser oder in Glycerin auf. Es ist sehr weich, etwa wie Natrium, färbt auf Papier ab, schmilzt bei 290° und verflüchtigt sich in der Rothgluth. Sein Dampf färbt die nicht leuchtende Flamme schön grün (daher sein Name von θαλλός, grüner Zweig); sein Spectrum ist durch die grüne bei α auftretende Linie charakterisirt (s. Spectraltafel).

Thallium löst sich leicht in Schwefelsäure und Salpetersäure, hwieriger in Salzsäure auf; das Wasser zersetzt es nur bei Gegenwart n Säuren. Mit Chlor verbindet es sich beim Erwärmen unter Feuerscheinung.

Vorkommen. Vorkommen. Kommt, wahrscheinlich an Schwefel gebunden, in r Natur ziemlich verbreitet vor: so in verschiedenen Rohschwefelrten, die aus kupferhaltigen Kiesen gewonnen werden; in Schwefelesen, namentlich kupferhaltigen; im Schlamme der Bleikammern geisser Schwefelsäurefabriken, namentlich jener zu Lille, Oker und ilkerode am Harz und Aachen; im Carnallit von Stassfurt und der Nauheimer Soole. Auch im Crookesit, einem schwedischen s einer Verbindung von Selen mit Kupfer und Thallium bestehenden inerale, sowie in dem ähnlichen Berzelianit (s. S. 215), im Lepilith und Glimmer hat man es gefunden.

Darstellung. Darstellung. Bisher wurde es aus Schwefelkiesen und aus gessen Soolmutterlaugen, wie der Nauheimer, aus Rohschwefel, dem hlamme der Schwefelsäurefabriken, Kupferkiesen, durch ein ziemlich nständliches Verfahren gewonnen. Aus seinen Lösungen wird es durch etallisches Zink oder durch den Strom abgeschieden. Auch durch Ertzen seiner Oxyde mittelst Kohle wurde es erhalten.

Verbindungen des Thalliums.

Man kennt zwei Oxyde:

Thalliumoxydul. **Thalliumoxydul.** Thalliummonoxyd: Tl_2O, entsteht bei der ydation des Thalliums an der Luft und beim Erhitzen des Hydroxyls auf 100°. Es ist ein schwarzes Pulver, welches bei 300° zu einer lben Flüssigkeit schmilzt, aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich Wasser zu Hydroxydul auflöst.

Thalliumhydroxydul. **Thalliumhydroxydul:** $TlOH + H_2O$, bildet sich bei der Oxydan des Thalliums an feuchter Luft, wird aber rein erhalten durch llung eines Thalliumoxydulsalzes mit Aetzbaryt. Es ist eine starke lzbase, die gelbe, rhombische Prismen bildet, die in Wasser leicht lich sind; die Lösung bräunt Curcumapapier und reagirt auch sonst rk alkalisch. Beim Erhitzen zerfällt es in Oxydul und Wasser.

Thallocarbonat. **Kohlensaures Thalliumoxydul.** Thallocarbonat: Tl_2CO_3 $_2O_2\overset{IV}{C}O$; es bildet sich bei der Oxydation des Thalliums an feuchter ft und beim Sättigen des Hydroxyduls mit Kohlensäure. Es kryllisirt in langen, farblosen Nadeln, die in 20 Thln. Wasser zu er stark alkalisch schmeckenden und reagirenden Flüssigkeit auflösh sind.

Thallosulfat.

Schwefelsaures Thalliumoxydul. Thallosulfat: Tl_2SO_4 $\overset{I}{Tl_2}O_2\overset{VI}{S}O_2$, krystallisirt in rhombischen Prismen und ist mit Kaliumsulfat isomorph. Mit schwefelsaurer Thonerde vereinigt es sich zu einem Thalliumalaun: $\overset{III}{Al}\overset{I}{Tl}(SO_4)_2 + 12\,H_2O$, der dem Kaliumalaun ganz ähnlich ist.

Thalliumchlorür.

Thalliumchlorür: $\overset{I}{Tl}Cl$, wird aus den nicht zu verdünnten Lösungen der Thalliumoxydulsalze durch Salzsäure als weisser, käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag gefällt. Es ist schwer löslich in Wasser, besonders in salzsäurehaltigem, schmilzt leicht und erstarrt dann zu hornartig durchsichtigen Massen; mit Platinchlorid giebt es ein dem Kaliumplatinchlorid entsprechendes Doppelsalz: $2\,TlCl, PtCl_4$.

Erkennung.

Erkennung. Die Thalliumoxydulsalze sind zum grossen Theile löslich, namentlich auch das schwefelsaure und kohlensaure Salz (Unterschied von Blei); aus ihren Auflösungen wird durch metallisches Zink Thallium ausgefällt. Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Auflösungen Thallium als Schwefelmetall nicht, aus neutralen nur theilweise, aus alkalischen aber wird es durch dieses Reagens vollständig als schwarzbraunes Schwefelthallium niedergeschlagen. Chlorwasserstoffsäure fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen weisses Thalliumchlorür, Jodkalium gelbes Jodthallium, Platinchlorid ein Doppelsalz, chromsaures Kali chromsaures Thalliumoxydul, in überschüssigem Alkali wenig löslich. Besonders charakteristisch für die Thalliumoxydulsalze und überhaupt für die Thalliumverbindungen ist ihr Flammenspectrum, welches auch zur Entdeckung des Thalliums geführt hat; dasselbe zeigt nämlich eine einzige hellgrüne Linie von grosser Intensität, welche zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *E* und bei 68 der Scala liegt. — Die Thalliumverbindungen sind sehr giftig.

Thalliumsesquioxyd.

Das zweite Oxyd des Thalliums, das **Thalliumoxyd** oder **Thalliumsesquioxyd**, $\overset{III}{Tl_2}O_3$, entsteht beim Erhitzen des Thalliums im Sauerstoffgase. Es ist ein schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, welches geglüht in Thalliumoxydul und Sauerstoff zerfällt. Es ist eine nur schwache Salzbasis und hat mehr den Charakter eines Superoxydes, indem es beim Erhitzen mit Schwefelsäure Sauerstoff und mit starker Salzsäure Chlor entwickelt.

Thalliumhydroxyd, $\overset{III}{Tl}\begin{cases}OH\\O\end{cases}$, ist ein braunes Pulver, welches beim Erwärmen in Oxyd und Wasser, beim stärkeren Erhitzen in Oxydul und Sauerstoff zerfällt.

Thalliumoxydsalze.

Die **Thalliumoxydsalze**, in welchen das Thallium als dreiwerthig fungirt: salpetersaures Thalliumoxyd, $\overset{III}{Tl}(NO_3)_3$, schwefelsaures Thalliumoxyd, $\overset{III}{Tl_2}(SO_4)_3 + 7\,H_2O$, sind meist krystallisirbar, aber sehr wenig beständig und zersetzen sich meist schon bei gelindem Erwärmen.

Thalliumchlorid.

Thalliumchlorid, $\overset{III}{Tl}Cl_3$, entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf das Chlorür; es zersetzt sich bei 100° in Chlorür und Chlorgas und bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Weiterhin sind auch die entsprechenden **Brom- und Jodverbindungen,** $TlBr, TlJ, TlBr_3, TlJ_3$, ein Thalliumsulfür, Tl_2S, ein schwarzbrauner, in Salzsäure schwierig löslicher Niederschlag, der in höherer Temperatur schmilzt, und Thalliumsulfid, Tl_2S_3, dargestellt.

Ein Zusatz von kohlensaurem Thalliumoxydul für die äquivalente Menge kohlensauren Kalis zum Flintglase (s. S. 561) liefert ein Flintglas, welches härter und schwerer wie gewöhnliches ist, und einen grösseren Brechungscoefficienten besitzt, als das bisher dargestellte.

Die schwankende Stellung, welche das Thallium im Systeme einnimmt, wurde schon eingangs (S. 683) angedeutet. Da seine Verbindungen, in welchen es einwerthig fungirt, die grösste Uebereinstimmung mit jenen der Alkalien zeigen: so in dem Verhalten zu Platinchlorid, mit welchem es eine dem Kaliumplatinchlorid vollkommen analoge Doppelverbindung liefert, in der Löslichkeit und stark alkalischen Beschaffenheit seines kohlensauren Salzes, endlich in der nachgewiesenen Isomorphie des überchlorsauren Thalliums mit dem überchlorsauren Kalium und jener des Kalium- und Thalliumsulfates, sowie seiner Fähigkeit, mit schwefelsaurer Thonerde einen Alaun zu bilden, so fände es von diesen Gesichtspunkten aus bei den Metallen der Alkalien seinen natürlichsten Platz. Andererseits aber erscheint es in den Verbindungen, in welchen es dreiwerthig auftritt, dem Nickel und Kobalt sehr nahestehend, während es hinwiederum in seinem hohen Volumgewichte und in einigen anderen Eigenschaften dem Blei ähnlich ist.

XI. Metalle der Kupfergruppe.

Kupfer. Quecksilber. Silber.

Die unter dieser Bezeichnung zusammengefassten Metalle werden aus ihren angesäuerten Salzlösungen durch Schwefelwasserstoff leicht und vollständig als Schwefelmetalle gefällt. Das Wasser zersetzen sie weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei Glühhitze. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie erst beim Erhitzen, von concentrirter und mässig verdünnter Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen und aufgelöst. Kupfer und Quecksilber fungiren in ihren Oxydulen und Chlorüren als einwerthige, in ihren Oxyden und Chloriden als zweiwerthige Elemente; das Silber dagegen ist fast stets einwerthig. Die Oxyde sind leicht reducirbar, insbesondere die des Quecksilbers und Silbers, welche schon bei erhöhter Temperatur ohne Zusatz eines Reduc-

tionsmittels in Metall und Sauerstoff zerfallen. Aus diesem Grunde und verwandten Gründen pflegt man häufig Silber und Quecksilber mit der nachfolgenden Gruppe unter dem Titel „edle Metalle“ zu vereinen.

Kupfer.

Symb. Cu. Atomgewicht = 63,17. Volumgewicht 8,8 bis 8,9.
Ein- und zweiwerthig.

Eigenschaften.

Das Kupfer ist ein Metall von sehr charakteristischer Farbe, die gewöhnlich kupferroth genannt wird, aber verschiedene Abstufungen zeigt. So ist die Farbe des auf galvanoplastischem Wege abgeschiedenen Kupfers anfänglich hell fleischroth, wird aber allmählich dunkler. Es hat vollkommenen Metallglanz, ist sehr politurfähig und bei einem hohen Grade von Festigkeit sehr geschmeidig und ductil; es lässt sich hämmern, auswalzen und zu Drähten ausziehen, die sehr grosse Cohärenz besitzen; während z. B. ein 2 mm dicker Bleidraht schon bei einer Belastung von 9 kg reisst, erfolgt dies bei einem ebenso dicken Kupferdrahte erst bei einer Belastung von 140 kg. Es gehört zu den strengflüssigen Metallen, denn es schmilzt erst bei anfangender Weissglühhitze. Schmelzendes Kupfer absorbirt Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas.

An trockener Luft ziemlich beständig, oxydirt es an feuchter an der Oberfläche ziemlich rasch, indem es sich mit einem grünen Ueberzuge, dem sogenannten Grünspan (basisch-kohlensaurem Kupferoxyd) bedeckt. Diese Oxydation wird durch die Gegenwart saurer Dämpfe sehr beschleunigt. Wird es an der Luft zum Glühen erhitzt, so oxydirt es sich ebenfalls und überzieht sich mit einer braunschwarzen, in Schuppen abspringenden Rinde, dem sogenannten Kupferhammerschlag, einem Gemenge von Kupferoxydul und Kupferoxyd.

Da alle Verbindungen des Kupfers sehr heftig wirkende Gifte sind, so ist es wichtig zu wissen, dass die Oxydation des Kupfers an der Luft durch organische Säuren, durch Fette und fette Oele, durch Ammoniak und durch verdünnte Alkalien sehr befördert wird; auch kochsalzhaltiges Wasser greift das Kupfer rasch an. Kupferlegirungen werden von den genannten Körpern ebenfalls angegriffen. Die Gegenwart der atmosphärischen Luft ist aber dabei wesentlich nothwendig und hieraus erklärt es sich, warum Milch, Bier, Wein, Fleischbrühe, Fett, Gelées und dergleichen kupferhaltig werden und Vergiftungen veranlassen können, wenn sie in Kupfergeschirren aufbewahrt werden, während, wenn darin die Stoffe gekocht werden, wobei die Luft nur geringen Zutritt hat, sie kein oder nur spurenweise Kupfer aufnehmen.

Das Kupfer zersetzt das Wasser weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei Gegenwart von Säuren und auch in Weissglühhitze sehr wenig. Es ist daher in verdünnter Schwefelsäure nicht löslich; concentrirte löst

es unter Entwickelung von Schwefeldioxyd zu schwefelsaurem, Salpetersäure unter Entwickelung von Stickdioxyd zu salpetersaurem Kupferoxyd, Chlorwasserstoffsäure löst es bei Gegenwart von Platin unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu Kupferchlorür auf. Bei Luftzutritt ist es auch in kaustischem Ammoniak mit blauer Farbe löslich. Es bildet sich dabei salpetrigsaures Kupfer-Ammonium und salpetrigsaures Ammonium. Mit Chlor verbindet es sich, ebenso auch mit Schwefel, in der Hitze unter Feuererscheinung.

Vorkommen.

Vorkommen. Kupfer findet sich in der Natur ziemlich häufig, zum Theil gediegen, zum Theil in Gestalt verschiedener Erze, die bei den einzelnen betreffenden Verbindungen besonders erwähnt werden. Das natürliche gediegene findet sich zuweilen in wohlausgebildeten Würfeln oder regulären Octaëdern krystallisirt, meist aber in dendritischen Formen oder in Drähten, Blechen und Platten. In bedeutender Menge und mitunter in colossalen Massen findet sich gediegenes Kupfer am Lac superior, ausserdem in Rheinbreitbach am Rhein, Westerwald, Cornwall, Fahlun, in Ungarn, Sibirien, China, Japan und Australien.

Gewinnung.

Gewinnung. Das Verfahren zur Gewinnung des Kupfers im Grossen ist ein verschiedenes, je nach der Natur der Erze. Aus den Oxyden erhält man es durch Reduction mit Kohle, gewöhnlich mit Zuschlägen (Flussmitteln), in Schacht- oder Flammöfen. Aus den Schwefelkupfer haltenden Erzen aber wird es durch einen ziemlich complicirten Process gewonnen. Im Wesentlichen beruht dieser darauf, dass die schwefelkupferhaltigen Erze, welche immer auch Schwefeleisen enthalten, geröstet und dann wiederholt mit quarzhaltigen Zuschlägen geschmolzen werden, wodurch zunächst Kupferoxyd gebildet wird, welches sich mit dem unzersetzten Schwefeleisen zu Schwefelkupfer und Eisenoxydul umsetzt, letzteres tritt in die Schlacke über. Auf diese Weise wird das Schwefelkupfer angereichert und es entsteht der sogenannte Kupferstein, welcher alles Schwefelkupfer und ausserdem noch etwas Schwefeleisen enthält. Dieser Kupferstein wird wiederum geröstet und mit kieselsäurehaltigen Schlacken zusammengeschmolzen. Durch diese wiederholten Röstungen entsteht Kupferoxydul, welches sich mit dem Kupfersulfür beim Zusammenschmelzen in ähnlicher Weise zersetzt, wie die Bestandtheile des gerösteten Bleiglanzes (s. S. 685):

$$2\,Cu_2O + Cu_2S = 6\,Cu + SO_2.$$

Das so erhaltene Product heisst Schwarzkupfer, ein mit wenig Schwefelkupfer, Schwefeleisen und anderen Metallen verunreinigtes Kupfer, welches durch längeres Schmelzen vor einem Gebläse gereinigt oder „gar“ gemacht wird. Auf das gar gemachte und erstarrende Kupfer wird Wasser aufgesprengt, wodurch sich die oberste Schicht als dünne Scheibe (Rosette) ablöst, von ihrer Unterlage abgehoben und in kaltem Wasser abgekühlt wird u. s. f. Die also entstandenen Scheiben bilden das Rosettenkupfer.

Chemisch reines Kupfer erhält man in compacten Massen am einfachsten durch den sogenannten galvanoplastischen Process, indem man nämlich eine Kupferlösung durch den galvanischen Strom zersetzt, wobei sich das Metall am negativen Pole ausscheidet. Ist der Strom sehr schwach, so kann man auf diese Weise auch Kupfer in Würfeln oder Octaëdern krystallisirt erhalten. Auf der compacten Ausscheidung des Kupfers auf diesem Wege beruht die Galvanoplastik. In Gestalt eines zarten, rothen, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmenden Pulvers erhält man es chemisch rein durch Reduction von Kupferoxyd im Wasserstoffstrome bei mässiger Hitze.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Kupfer ist schon seit dem Alterthume bekannt. Nach der Insel Cypern, woher es vorzugsweise bezogen wurde, erhielt es den Namen *aes cyprinum*, woraus die lateinische Benennung *cuprum* entstanden ist. Auch die Legirungen des Kupfers, so namentlich die Bronze, waren zum Theil schon den Alten bekannt.

Legirungen des Kupfers.

Legirungen.

Das Kupfer legirt sich mit den meisten Metallen und viele dieser Legirungen finden technische Anwendungen, ja die meisten gebräuchlichen Legirungen sind Kupferlegirungen.

Die wichtigsten Kupferlegirungen sind folgende:

	Bestehend aus:
Messing	Kupfer und Zink,
Kanonenmetall	Kupfer und Zinn,
Glockenmetall	ebenso, jedoch doppelt so viel Zinn,
Spiegelmetall	
Gong-Gongs	
Medaillenbronze	
Mannheimer Gold	Kupfer, Zinn und Zink,
Bronze zu Statuen	desgleichen,
Argentan	Kupfer, Zink und Nickel,
Britanniametall	Kupfer, Zinn und Antimon (zuweilen auch noch Zink und Wismuth enthaltend);

ferner verschiedene gold- und silberhaltige Legirungen, zu welch letzteren unsere Silbermünzen und das verarbeitete Silber überhaupt gehören. Unter der Bezeichnung Spiegelmetall versteht man übrigens auch Legirungen, die Arsen enthalten: Kupfer, Zinn, Zink, Arsen, — Kupfer, Zinn, Zink, Arsen und Platin, oder auch wohl Kupfer, Blei und Antimon. Das Britanniametall besteht zuweilen nur aus Zinn und Antimon.

Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff.

Es sind nur zwei Oxyde des Kupfers genauer bekannt, nämlich:

	Kupfer		Sauerstoff
Cu_2O = Kupferoxydul . . .	126,34	:	16
$Cu\ O$ = Kupferoxyd	63,17	:	16.

Nur unvollständig kennt man ausserdem ein Kupfersuboxyd: Cu_4O und ein Kupfersuperoxyd: CuO_2.

Kupferoxydul. Cuproxyd.

Cu_2O $\left.\begin{matrix}\overset{I}{Cu} \\ \overset{I}{Cu}\end{matrix}\right\} O.$

Moleculargewicht = 142,34.

Eigenschaften.

Kupferoxydul kommt im Mineralreiche als Rothkupfererz oder Cuprit in cochenill- bis carminrothen, zuweilen durchscheinenden und diamantglänzenden Octaëdern des tesseralen Systems, oder in derbkörnigen Massen vor, und ist eines der vorzüglichsten, aber zugleich selteneren Kupfererze. Künstlich dargestellt ist es ein mehr oder weniger hellbraunrothes, schweres, in Wasser unlösliches Pulver, welches durch Kohle in höherer Temperatur sehr leicht zu Metall reducirt wird. Bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure bildet sich ein Kupferoxydsalz, während die zweite Hälfte des Metalls sich als rothes Pulver ausscheidet. Trotz dieses Verhaltens ist es eine, wenngleich schwache, Salzbasis, welche sich mit einigen Säuren zu den Kupferoxydul- oder Cuprosalzen vereinigt. Dieselben sind farblos oder roth und verwandeln sich an der Luft sehr rasch in Kupferoxydsalze. Alkalien scheiden daraus Kupferhydroxydul (Cuprohydroxyd) in Gestalt eines lehmgelben bis pomeranzengelben Pulvers ab, welches beim Trocknen an der Luft blau wird, indem es sich in Kupferhydroxyd verwandelt. Das Kupferoxydul färbt die Glasflüsse roth, es wird daher zur Darstellung rother Gläser verwendet.

Man erhält es am einfachsten durch Schmelzen von Kupferchlorür mit kohlensaurem Natron und Auslaugen der geschmolzenen Masse, wobei das gebildete Chlornatrium sich auflöst und Kupferoxydul zurückbleibt. Von hellerer, schönerer, ziegelrother Farbe erhält man es, wenn man Traubenzucker in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd löst, hierauf kaustisches Kali im Ueberschusse zusetzt und nun zum Sieden erhitzt. Durch die reducirende Wirkung der alkalischen Traubenzuckerlösung wird dem Kupferoxyd ein Theil seines Sauerstoffs entzogen und es wird Kupferoxydul als schön rothes Pulver ausgeschieden.

Kupferoxydulsalze. Cuprosalze.

Wegen des oben erwähnten Verhaltens des Kupferoxyduls zu starken Säuren konnten bis jetzt nur wenige Verbindungen des Kupferoxyduls mit Sauerstoffsäuren dargestellt werden. Näher gekannt sind nur die dem Kupferoxydul entsprechenden Haloidsalze. Wir erwähnen von diesen:

Kupferchlorür.

Kupferchlorür. Cuprochlorid: $\overset{I}{Cu}Cl$ (meist als Cu_2Cl_2 formulirt, s. S. 713). Dasselbe stellt ein weisses Krystallpulver oder, aus Salzsäure krystallisirend, weisse, wohlausgebildete Tetraëder dar. Etwas unter der Glühhitze schmilzt es und gesteht beim Erkalten zu einer bräunlich-gelben Masse. Noch stärker erhitzt verflüchtigt es sich. Unter dem Einflusse des Sonnenlichtes nimmt es eine schmutzig violette Farbe an. In Wasser ist es unlöslich, dagegen löslich in concentrirter Salzsäure. An der Luft wird es allmählich grün und feucht und wird es bis auf 100° erhitzt, so nimmt es daraus Sauerstoff auf und verwandelt sich in Kupferoxydchlorid: $Cu_2Cl_2O = CuCl_2, CuO$, welches aber bei etwa 400° den Sauerstoff wieder abgiebt, wodurch es in Kupferchlorür zurückverwandelt wird. Hierauf beruht eine Methode der Gewinnung des Sauerstoffgases im grossen Maassstabe und zu mässigem Preise.

Man erhitzt zu diesem Behufe Kupferchlorür mit Sand gemengt und mit Wasser befeuchtet, in horizontal liegenden, um ihre Achse drehbaren Retorten mehrere Stunden auf 100°, und sodann zur Austreibung des Sauerstoffs auf etwa 400°, worauf das Chlorür nach dem Erkalten aufs Neue oxydirt (revivicirt) wird und so fort. Behandelt man das Kupferoxydchlorid mit Salzsäure, so erhält man zunächst Kupferchlorid:

$$Cu_2Cl_2O + 2HCl = 2CuCl_2 + H_2O;$$

wird das Kupferchlorid stark erhitzt, so verwandelt es sich unter Abgabe von Chlor in Kupferchlorür:

$$CuCl_2 = CuCl + Cl.$$

Das Kupferchlorür kann auf verschiedene Weise erhalten werden: durch Glühen von Kupferdraht in Chlorgas oder Chlorwasserstoffgas, durch Reduction einer Kupferchloridlösung mittelst metallischen Kupfers oder Zinnchlorür, endlich durch Sättigung der gemischten Auflösungen von schwefelsaurem Kupfer und Chlornatrium mit Schwefeldioxyd.

Kupferjodür.

Kupferjodür. Cuprojodid: $\overset{I}{Cu}J$ (auch: Cu_2J_2). Dasselbe stellt ein bräunlich-weisses Pulver dar, welches in der Hitze zu einer braunen Masse schmilzt. Am einfachsten erhält man diese Verbindung, indem man ein unlösliches Kupfersalz mit Schwefeldioxyd vermischt und unter Erhitzen eine Auflösung von Jodkalium zusetzt:

$$2CuSO_4 + 2KJ + SO_2 + 2H_2O = 2CuJ + K_2SO_4 + 2H_2SO_4.$$

Die Verbindungen des Kupfers mit Brom sind denen des Kupfers mit Chlor analog.

Kupferoxyd. Cuprioxyd.

$\overset{II}{Cu}O$.

Moleculargewicht: 79,17.

Eigenschaften.

Auch Kupferoxyd kommt im Mineralreiche, wenngleich selten vollkommen rein, als sogenannte Kupferschwärze vor. Künstlich dargestellt ist es ein schweres sammetschwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, welches aus der Luft begierig Wasser anzieht und erst in der stärksten Hitze schmilzt. Durch Kohle und Wasserstoffgas wird es in der Hitze ausserordentlich leicht zu Metall reducirt. Wenn man daher organische Substanzen mit Kupferoxyd glüht, so verwandelt der Sauerstoff des Kupferoxyds den Kohlenstoff der organischen Substanzen in Kohlensäure und ihren Wasserstoff in Wasser. Ist genug Kupferoxyd vorhanden, so kann auf diese Weise die organische Substanz vollkommen verbrannt, d. h. in Kohlensäure und Wasser verwandelt werden. Hierauf beruht die Anwendung des Kupferoxyds zur Analyse organischer Körper: zur sogenannten Elementaranalyse. Mit Säuren vereinigt es sich zu den Kupferoxyd- oder Cuprisalzen. In jenen Säuren, mit denen es lösliche Salze bildet, löst es sich ohne Schwierigkeit auf. Die Gläser werden durch dasselbe grün gefärbt.

Man erhält es am einfachsten durch Glühen des salpetersauren Kupfers, auch wohl durch Glühen von Kupferdrehspänen an der Luft oder im Sauerstoffgase.

Kupferoxydhydrat.

Kupferoxydhydrat. Cuprihydroxyd, $\overset{II}{Cu}(OH)_2$, wird durch Fällen eines löslichen Kupferoxydsalzes mit Kali in Gestalt eines blaugrünen Niederschlages erhalten, der bei mässiger Wärme getrocknet, ein blaugrünes Pulver darstellt, welches als Malerfarbe Anwendung findet. Bis über 100° erhitzt, verliert es Wasser und wird zu schwarzem Oxyd.

Auch beim Erhitzen der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag von Kupferoxydhydrat suspendirt ist, geht es in schwarzes Kupferoxyd über. War aber dasselbe aus einer Lösung durch Kali oder Natron gefällt worden, der man vorher etwas Ammoniak oder ein Ammoniaksalz zugesetzt hatte, so geht es beim Kochen mit Wasser nicht in schwarzes Kupferoxyd über. Das Kupferhydroxyd löst sich sehr leicht in jenen Säuren, mit welchen es lösliche Salze bildet; auch in Ammoniak löst es sich mit sehr schön blauer Farbe auf.

Kupferoxydsalze. Cuprisalze.

A. Sauerstoffsalze.

Schwefelsaures Kupferoxyd. Cuprisulfat. Kupfervitriol. Blauer Vitriol (*Cuprum sulfuricum*): $CuSO_4 + 5H_2O$ $\overset{II}{Cu}{}^{O}_{O}\overset{VI}{S}O_2 + 5H_2O$. Dieses Salz ist von allen Kupfersalzen das wichtigste. Es stellt meist grosse, wohlgebildete, hellblaue, durchsichtige, glänzende Krystalle des triklinischen Systems dar, die fünf Molecüle Krystallwasser enthalten und an der Luft, wobei sie weiss werden, oberflächlich verwittern. Vorsichtig erhitzt, verliert es erst vier Molecüle Krystallwasser, dann bei stärkerem Erhitzen auch das letzte, und ist dann in ein weisses Pulver verwandelt, welches aber an der Luft, indem es daraus allmählich Wasser aufnimmt, wieder blau wird. Auch in wasserhaltigem Weingeiste wird es blau; es beruht hierauf eine Methode, den Alkohol auf einen etwaigen Wassergehalt zu prüfen. Beim starken Glühen wird es vollständig zersetzt, es entweicht Schwefeldioxyd und Sauerstoff und Kupferoxyd bleibt zurück. In Wasser ist es leicht und mit blauer Farbe löslich.

Geringe Mengen von schwefelsaurem Kupfer finden sich in der Natur durch Oxydation von Kupferkiesen, namentlich in alten Grubenbauten, als secundäres Erzeugniss entstanden. Wegen der vielfachen Anwendung des Salzes in der Technik, der Medicin u. s. w. aber wird es im Grossen fabrikmässig dargestellt. Die dabei in Anwendung kommenden Methoden sind verschieden. In Gruben, welche schwefelkupferhaltige Erze führen, bildet sich durch Oxydation der letzteren an der Luft schwefelsaures Kupfer, welches von dem Grubenwasser aufgelöst wird. Solches mit Kupfervitriol mehr oder weniger gesättigtes Wasser führt den Namen Cementwasser, und wird zum Theil verwendet, metallisches Kupfer dadurch zu gewinnen, dass man in dieses Wasser altes Eisen legt, wodurch das Kupfer als sogenanntes Cementkupfer ausgeschieden wird. Ein Theil des Cementwassers aber wird durch Abdampfen und Krystallisirenlassen auf Kupfervitriol verarbeitet.

Nach einer anderen Methode gewinnt man den Kupfervitriol durch Rösten der schwefelkupferhaltigen Erze, wobei sie zu schwefelsaurem Kupferoxyd oxydirt werden, Auslaugen der gerösteten Erze und Krystallisirenlassen. Auch durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Kupferblech bei Gegenwart von Luft wird er dargestellt. Da alle Schwefelkupfer haltenden Erze Schwefeleisen enthalten, so ist der fabrikmässig dargestellte und in den Handel kommende Kupfervitriol stets eisenhaltig. Der gelbe Absatz, der sich in Lösungen des käuflichen bildet, ist basisch schwefelsaures Eisenoxyd. Reines schwefelsaures

Kupfer erhält man im Kleinen durch Auflösen von chemisch reinem Kupfer in Schwefelsäure und Krystallisation.

Unter dem Namen gemischter Vitriol oder Adlervitriol kommt ein Vitriol in den Handel, der ein Gemenge von Kupfervitriol und Eisenvitriol (bis zu 80 Proc. des letzteren) ist. Auch als Nebenproduct bei anderen Processen wird Kupfervitriol häufig gewonnen, so bei dem Affinirungsprocess: einer in den Münzwerkstätten üblichen Scheidung des Silbers vom Golde.

Verwendung.

Verwendung. Der Kupfervitriol wird in den Färbereien, dann zur Herstellung der verschiedenen Kupferfarben, zur Galvanoplastik, zur Imprägnirung von Eisenbahnschwellen u. s. w. verwendet. In der Heilkunde findet er in besonderen Fällen, namentlich bei heutiger Bräune, zuweilen als Brechmittel Anwendung. Aeussserlich wirkt er gelinde ätzend und wird sowohl in Lösungen bei Augenkrankheiten als entwässert in Form eines Streupulvers angewendet.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Schwefelsaures Kupferammoniumoxyd. Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Löst man neutrales schwefelsaures Kupfer in kaustischem Ammoniak auf, so erhält man eine tief lasurblau gefärbte Lösung, aus der beim Vermischen derselben mit Weingeist allmählich dunkelblaue, säulenförmige Krystalle herausfallen, deren Formel $CuSO_4 + 4H_3N + H_2O$ ist. Auf 150⁰ erhitzt, verliert dieses Salz Wasser und 2 Mol. Ammoniak und kann dann als schwefelsaures Ammoniumoxyd betrachtet werden, in welchem 2 At. Wasserstoff des Ammoniums durch 1 At. des zweiwerthigen Kupfers ersetzt sind: $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{Cu}\\H_6\end{matrix}\right\}N_2O_2SO_2$.

Basisch-schwefelsaures Kupfer-Ammoniak.

Basisch-schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Wenn man eine Auflösung von Kupfervitriol mit soviel Kali versetzt, dass der entstehende Niederschlag sich nicht erheblich weiter vermehrt und die Flüssigkeit noch nicht alkalisch reagirt, so erhält man basisch-schwefelsaures Kupferoxyd von verschiedener Zusammensetzung als blaugrünen Niederschlag, der getrocknet ein apfelgrünes Pulver darstellt. Dieses Salz in Ammoniak aufgelöst, giebt damit basisch-schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung dieses Salzes hat die merkwürdige Eigenschaft, Pflanzenzellstoff, Baumwolle, Papier, Leinwand u. s. w. zu einer schleimigen, blauen Flüssigkeit zu lösen. — Dieselbe Eigenschaft besitzt übrigens auch eine Auflösung des Kupferhydroxydes in Ammoniak (Kupferoxyd-Ammoniak), und am wirksamsten in dieser Beziehung ist eine Auflösung jenes Hydroxydes, welches aus einer vorher mit Ammoniak versetzten Kupferlösung gefällt war.

Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle giebt der Kupfervitriol hellblaue, krystallisirbare Doppelsalze, welche den entsprechenden Magnesium- und Zinkdoppelsalzen isomorph sind und wie diese 6 Mol. Krystallwasser enthalten.

Basisches Cupricarbonat.

Basisch-kohlensaures Kupferoxyd. Basisches Cupricarbonat. Ein neutrales Salz des Kupferoxydes mit Kohlensäure konnte bis jetzt nicht dargestellt werden. Basisch-kohlensaures Kupferoxyd von der Zusammensetzung $CuCO_3 + Cu(OH)_2$ oder $\begin{array}{l} \overset{II}{Cu}\,OH \\ \quad O \\ \quad\;\; CO \\ \quad O \\ \overset{II}{Cu}\,OH \end{array}$ bildet ein sehr werthvolles und von vorzüglicher Schönheit am Ural und Altai vorkommendes Mineral: den Malachit, welcher im monoklinen Systeme krystallisirt, aber meist faserige und derbe Massen von schön smaragdgrüner Farbe darstellt und zu Schmuckgegenständen: Vasen, Dosen, Brochen u. s. w. vielfach verarbeitet wird; seine wichtigste Verwendung ist aber die zur Herstellung des Kupfers. Auch in Sibirien, Nordamerika, Cornwall, Chessy bei Lyon, Kammsdorf und Sangerhausen in Thüringen etc. findet er sich und ist überhaupt ein sehr verbreitetes Kupfererz.

Malachit.

Künstlich erhält man basisch-kohlensaures Kupfer durch Fällung erwärmter Lösungen eines löslichen Kupfersalzes mit kohlensaurem Kali oder Natron in Gestalt eines hellblaugrünen Niederschlages, der sich beim Trocknen in ein hellgrünes Pulver verwandelt, welches als Malerfarbe unter dem Namen Mineralgrün Anwendung findet. Durch Kochen mit Wasser wird es unter Verlust seines Wassergehaltes schwarzbraun.

Kupferlasur.

Ein anderes basisch-kohlensaures Kupferoxyd ist der Kupferlasur, $2CuCO_3, Cu(OH)_2 = \begin{array}{l} \overset{II}{Cu}\,OH \\ \quad O \\ \quad\;\; CO \\ \overset{II}{Cu}\,O \\ \quad O \\ \quad\;\; CO \\ \quad O \\ \overset{II}{Cu}\,OH \end{array}$, ein in tief lasurblauen Krystallen des monoklinen Systems oder ebenso gefärbten derben Massen vorkommendes Mineral. Es findet unter dem Namen Bergblau als Malerfarbe Anwendung. Es kann künstlich dargestellt werden, indem man salpetersaures Kupfer mit Kreide und wenig Wasser in Glasröhren einschmilzt und längere Zeit sich selbst überlässt.

Cuprinitrat.

Salpetersaures Kupferoxyd. Cuprinitrat. $Cu(NO_3)_2 + 5H_2O$, $\overset{II}{Cu}\begin{array}{l} O\overset{V}{N}O_2 \\ O\overset{V}{N}O_2 \end{array} + 5H_2O$. Es bildet blaue, säulenförmige, an der Luft sehr zerfliessliche Krystalle, welche sich in Wasser mit blauer Farbe lösen. Beim Erhitzen zersetzt es sich leicht und lässt Kupferoxyd zurück. Es besitzt stark oxydirende Eigenschaften.

Cuprinitrit.

Salpetrigsaures Kupferoxyd. Cuprinitrit. $Cu(NO_2)_2$ $\overset{II}{Cu}\begin{array}{l} O\overset{III}{N}O \\ O\overset{III}{N}O \end{array}$. Das neutrale Salz ist nur in seiner wässerigen Lösung bekannt. Bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf metallisches Kupfer bildet sich salpetrigsaures Kupferoxyd-Ammoniak, welches in blau-

violetten Prismen erhalten werden kann. Das Cuprinitrit ist eine leicht zersetzbare Substanz.

Phosphorsaures Kupferoxyd. Die Phosphorsäure verbindet sich mit Kupfer in mehreren Verhältnissen. Einige dieser Verbindungen kommen im Mineralreiche krystallisirt vor. So der Libethenit, Phosphorochalcit und Thrombolith (nach Plattner). Der Olivenit ist eine Verbindung von phosphorsaurem und arsensaurem Kupfer.

Kupferphosphat.

Durch Fällung eines löslichen Kupfersalzes mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron erhält man neutrales phosphorsaures Kupfer, $Cu_3(PO_4)_2 + 3H_2O$, als blaugrünes Pulver.

Arsenigsaures Kupferoxyd: $CuHAsO_3$, scheidet sich als grüner Niederschlag ab, wenn man die Lösung eines Kupferoxydsalzes mit arsenigsaurem Kali oder Natron vermischt. Es findet unter dem Namen Scheel'sches Grün in der Oelmalerei Verwendung.

Cupriarsenit.

Kieselsaures Kupferoxyd bildet den Dioptas oder Kupfersmaragd, ein sehr seltenes, in Sibirien vorkommendes, in smaragdgrünen Rhomboëdern krystallisirtes Mineral, und den Kiesel-Malachit, ein derbes Mineral.

Kupfersilicat.

B. Haloidsalze.

Kupferchlorid. Cuprichlorid: $\overset{II}{Cu}Cl_2$. Im wasserfreien Zustande ist es eine braungelbe, schmelzbare, ätzend metallisch schmeckende Masse, welche sich beim Glühen unter Entweichen von Chlor in Kupferchlorür verwandelt. An der Luft wird es, indem es Wasser anzieht, grün und zerfliesst zu einer grünen Flüssigkeit. Es ist in Wasser leicht mit grüner Farbe löslich und krystallisirt beim Verdampfen der wässerigen Lösung in langen, rechtwinkeligen, vierseitigen Säulen: $CuCl_2 + 2H_2O$. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Wasser und werden braun. Es löst sich auch in Weingeist und Aether. Am einfachsten erhält man es durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure oder von Kupfer in Königswasser.

Cuprichlorid.

Mit Kupferoxyd verbindet sich das Kupferchlorid in mehreren Verhältnissen zu Oxychloriden. Eine dieser Verbindungen, zusammengesetzt nach der Formel $Cu_2O_2HCl + H_2O = \begin{matrix} Cu & Cl \\ & O \\ Cu & OH \end{matrix} + H_2O$, ist der Atakamit, ein namentlich in Chili und Peru vorkommendes seltenes Kupfererz, welches rhombische Krystalle von smaragdgrüner Farbe, zuweilen von ausserordentlicher Schönheit bildet. Auch künstlich wird es dargestellt, indem man Kupferblech mit wässeriger Salzsäure oder Salmiaklösung befeuchtet und der Luft aussetzt. Es bildet ein hell-

grünes Pulver, welches unter dem Namen **Braunschweiger Grün** als Malerfarbe in den Handel kommt.

Erkennung.

Erkennung der Kupferoxydsalze. Dieselben sind im wasserfreien Zustande meist weiss, dagegen im wasserhaltenden sehr charakteristisch blau oder grün gefärbt; diese Färbungen sind auch ihren Lösungen bis zu einem bedeutenden Grade der Verdünnung eigen. Die meisten sind in Wasser löslich, ihre Lösungen röthen Lackmus, schmecken unangenehm metallisch und sind heftig wirkende Gifte. Kali- und Natronlauge bewirken darin hellblaue, voluminöse Niederschläge von Kupferoxydhydrat, welches beim Kochen der Flüssigkeit schwarz wird. Ammoniak bewirkt in geringer Menge zugesetzt einen grünblauen Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse zu einer vollkommen klaren, prächtig lasurblauen Flüssigkeit auflöst; Ferrocyankalium einen rothbraunen Niederschlag, der bei sehr starker Verdünnung noch als röthliche Färbung sich zu erkennen giebt. Durch Schwefelwasserstoff wird sämmtliches Kupfer auch aus sauren Lösungen als schwarzes Kupfersulfid gefällt. Metallisches Eisen oder Zink fällen aus Kupferlösungen metallisches Kupfer. Mit Borax in der äusseren Löthrohrflamme geschmolzen, geben Kupferverbindungen eine schön grüne Perle, die in der Reductionsflamme braunroth wird.

Verbindungen des Kupfers mit Schwefel.

Es sind zwei Verbindungen des Kupfers mit Schwefel bekannt:

Kupfersulfür.

Kupfersulfür. Cuprosulfid: Cu_2S, findet sich in der Natur als **Kupferglanz** in blauschwarzen, metallglänzenden Krystallen des rhombischen Systems. Künstlich erhält man diese Verbindung durch Verbrennen von Kupfer in Schwefeldampf. Verbindungen des Kupfersulfürs mit Anderthalb-Schwefeleisen sind der **Kupferkies**, ein in messinggelben quadratischen Pyramiden krystallisirendes, oder auch wohl derbes, sehr häufig vorkommendes Mineral von der Zusammensetzung Cu_2S, Fe_2S_3, ferner das **Buntkupfererz**, welches kupferrothe bis tombackgelbe, zuweilen bunt angelaufene Krystalle des regulären Systems bildet, deren Zusammensetzung durch die Formel $3Cu_2S, Fe_2S_3$ ausgedrückt wird.

Kupfersulfid.

Kupfersulfid. Cuprisulfid: CuS, findet sich ebenfalls im Mineralreiche als **Kupferindig**, in indigo- bis schwarzblauen Krystallen des hexagonalen Systems. Künstlich als schwarzen Niederschlag erhält man es durch Fällen einer Kupferlösung mit Schwefelwasserstoff. Dieser Niederschlag oxydirt sich im feuchten Zustande an der Luft sehr rasch, beim Erhitzen geht er in Kupfersulfür über.

Verbindungen des Kupfers mit Phosphor.

Mit Phosphor scheint sich das Kupfer in mehreren Verhältnissen verbinden zu können. Diese Verbindungen entstehen theils durch unmittelbare Vereinigung, theils durch Behandlung von Kupferchlorid mit Phosphorwasserstoff, theils durch Reduction von phosphorsaurem Kupfer mit Wasserstoff, theils endlich durch Kochen von Phosphor mit Kupfervitriollösung. Eine dieser Verbindungen ist eine spröde, metallglänzende, bleigraue Masse; eine andere, durch Kochen von reinem Phosphor mit Kupfervitriollösung und Behandlung des grauschwarzen Niederschlags mit einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von dichromsaurem Kali erhalten, ist nach der Formel Cu_3P_2 zusammengesetzt und erscheint als ein grauschwarzes Pulver. Mit Salzsäure gekocht, entwickelt es nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, mit Cyankalium gemischt und mit Wasser benetzt, liefert es selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, welche Zersetzung man zu einer gefahrlosen und leicht ausführbaren Darstellung dieser Gase benutzen kann.

Phosphorkupfer.

Kupfer und Wasserstoff.

Das Kupfer scheint sich mit Wasserstoff verbinden zu können. Als **Kupferwasserstoff**: HCu (nach Anderen: H_2Cu_2), betrachtet man einen gelben amorphen, bald braun werdenden Niederschlag, der entsteht, wenn man eine Kupfervitriollösung mit unterphosphoriger Säure gelinde (etwa bis 58°) erwärmt. Schon bei 60° zerfällt aber dieser Niederschlag in Kupfer und Wasserstoffgas; mit Salzsäure behandelt, entwickelt er Wasserstoff und bildet Kupferchlorür.

Kupferhydrid.

Quecksilber.

Hydrargyrum (*Mercurius vivus*). Symb. Hg. Atomgewicht = 200. Volumgewicht des Dampfes (Wasserstoff = 1) = 100. Volumgewicht des Dampfes (atm. Luft = 1) 6,976 gefunden, 6,93 berechnet. Volumgewicht des flüssigen: 13,59. Einwerthig und zweiwerthig.

Das Quecksilber macht durch seinen Aggregatzustand von allen übrigen bekannten Metallen eine Ausnahme. Es stellt nämlich bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr bewegliche Flüssigkeit dar. Seine Farbe ist silberweiss, es besitzt einen ausgezeichneten Metallglanz und ist, wie obige Zahl zeigt, $13^1/_2$ mal schwerer wie Wasser. Reines Quecksilber fliesst über glatte Flächen in runden Tropfen; wenn es aber

Eigenschaften.

fremde Metalle enthält, so bildet es beim Fliessen einen sogenannten Schweif, d. h. es bildet längliche, thränenartige Tröpfchen, und lässt auf Glas und Porcellan eine graue Haut zurück. Reines Quecksilber verändert ferner beim Schütteln mit Luft seine Oberfläche nicht, unreines dagegen bedeckt sich dabei ebenfalls mit einer grauen Haut.

Das Quecksilber kann übrigens leicht alle drei Aggregatzustände annehmen; es verdunstet nämlich an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich, noch rascher mit Wasserdämpfen; wird es erhitzt, so fängt es bei 360° an zu sieden und verwandelt sich in ein farbloses Gas. Es lässt sich demnach destilliren. Es ist für den Arzt ganz besonders wichtig zu wissen, dass Quecksilber sich schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich verflüchtigt. Da nun die Quecksilberdämpfe für die Gesundheit sehr nachtheilig sind, insbesondere Speichelfluss, Lockerung des Zahnfleisches und in Folge dessen der Zähne, Entzündungen der Zunge, Geschwürbildungen in der Mundhöhle, Caries u. s. w. veranlassen, so erklärt es sich, warum solche Vergiftungserscheinungen bei Individuen wie Barometermachern, Spiegelbelegern, Quecksilberminenarbeitern, die mit Quecksilber zu thun haben, auftreten. — Bei einer Temperatur von — 39° gefriert das Quecksilber und stellt dann ein dehnbares, geschmeidiges, mit dem Hammer leicht platt zu schlagendes Metall dar.

Wegen der Gleichförmigkeit seiner Ausdehnung beim Erwärmen wird es bekanntlich zu Thermometern gebraucht; da es aber schon bei — 39° fest wird, so können Quecksilberthermometer zur Messung sehr niederer Temperaturen keine Anwendung finden; ja schon in Polargegenden sind aus dem erwähnten Grunde Quecksilberthermometer unbrauchbar. Ebensowenig eignen sich Quecksilberthermometer zur Messung von Temperaturen, die über + 350° liegen, da bei einer nur wenig höheren Temperatur das Quecksilber siedet.

Wird Quecksilber stark und anhaltend mit Wasser geschüttelt, oder wird es innig mit Fett verrieben, so wird es in ein feines graues Pulver verwandelt. In solcher Vertheilung befindet es sich in der sogenannten grauen Quecksilbersalbe (*Unguentum Hydrargyri cinereum*), welche durch inniges Verreiben von 1 Thl. Quecksilber mit 2 Thln. Schweinefett und Talg hergestellt wird.

Wie oben angegeben, ist das Volumgewicht des Quecksilberdampfes (Luft = 1) = 6,93 oder (Wasserstoff = 1) = 100. Multiplicirt man erstere Zahl mit 28,87 (s. S. 432) oder letztere mit 2, so erhält man als Product = 200. Diese Zahl entspricht aber gerade dem Atomgewicht des Quecksilbers, und kann also nicht als das Moleculargewicht desselben angesehen werden, welches, nach Analogie der übrigen Elemente, Hg_2 = 400 sein müsste. Daraus folgt, dass der Quecksilberdampf Beziehungen aufweist, welche durch unsere gegenwärtige Theorie der Molecüle nicht deutbar sind. Einen ähnlichen Fall haben wir beim Cadmium (s. S. 578) kennen gelernt.

Reines Quecksilber hält sich an der Luft unverändert; wird es aber Berührung damit längere Zeit erhitzt, so bedeckt es sich mit rothen ːystallen von Quecksilberoxyd. Von Salpetersäure wird es schon in r Kälte, indem es sich oxydirt, gelöst, ebenso von heisser Schwefelsäure ıter Entwickelung von schwefliger Säure; von Chlorwasserstoffsäure er und von verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen.

Die Verbindungen des Quecksilbers sind in der Hitze alle flüchtig, eilweise mit, theilweise ohne Zersetzung; beim Erhitzen mit kohlenurem Natron geben sie metallisches Quecksilber.

Vorkommen. Gediegen kommt das Quecksilber in der Natur nur ärlich vor, gewöhnlich in Tropfen und eingesprengt, auch in Drusenumen anderer Quecksilbererze, im Thonschiefer und Kohlensandin etc. Von den Quecksilbererzen ist das gewöhnlichste der Zinnober chwefelquecksilber). Die bekanntesten Quecksilberbergwerke sind die i Idria in Krain und bei Almaden in Spanien. In neuerer Zeit ıd auch in Californien reiche Quecksilberminen entdeckt worden.

Vorkommen.

Gewinnung. Das zur Ausbringung des Quecksilbers im Quecksilberhüttenbetriebe hauptsächlich angewendete Quecksilbererz ist der nnober. Dieser, eine Schwefelverbindung des Quecksilbers, wird in ammöfen erhitzt, die mit einer Reihe von Verdichtungskammern in rbindung sind. Der Schwefel des Zinnobers verbrennt dabei zu hwefliger Säure, das frei werdende Quecksilber verflüchtigt sich ebenlls und wird in den Verdichtungskammern condensirt. Auch durch stillation von Zinnober mit Kalk oder Eisen in eisernen Retorten wird gewonnen. Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Queckber ist aber nicht rein, sondern enthält geringe Mengen fremder talle, namentlich Blei, Zinn und Wismuth. Vollkommen reines Queckber erhält man durch Destillation von chemisch reinem Schwefelqueckber mit Eisenfeilspänen. Das käufliche reinigt man, indem man es rch Leder presst und hierauf destillirt oder indem man es mit vernnter Salpetersäure in mässiger Wärme behandelt, wobei sich die mden Metalle oxydiren und auflösen, aber freilich auch ein Theil des ecksilbers selbst, der sonach verloren geht. Der grösste Theil aber ibt ungelöst und wird durch Waschen mit Wasser von der anhängenn Salpetersäure befreit.

Gewinnung.

Geschichtliches. Das Quecksilber ist seit den ältesten Zeiten bekannt; r Zinnober wurde schon von den Alten als Farbe angewendet. Von den rigen Verbindungen des Quecksilbers sind Sublimat und Calomel die am gsten gekannten.

Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Quecksilbers bekannt, nämlich ein Oxydul d ein Oxyd. Beide verlieren schon durch blosses Erhitzen ihren uerstoff vollständig.

Quecksilberoxydul. Mercurooxyd.

$\overset{\mathrm{I}}{Hg_2}O$.

Moleculargewicht = 416.

Das Quecksilberoxydul ist ein schwarzes, geschmack- und geruchloses Pulver, welches am Lichte sich rasch verändert, indem es in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt: $Hg_2O = Hg + HgO$. Auch durch gelindes Erwärmen oder durch Reiben in einem Mörser ererfolgt diese Zerlegung. Man erhält es durch Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes mit kaustischem Kali, Auswaschen und Trocknen des erhaltenen Niederschlages, bei möglichst abgehaltenem Lichte.

A. Sauerstoffsalze des Quecksilberoxyduls.

Mercuronitrat.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. Mercuronitrat: $HgNO_3 + H_2O$. $\overset{\mathrm{I}}{Hg}O\overset{\mathrm{V}}{N}O_2 + H_2O$. Es bildet grosse, wasserhelle, durchsichtige rhombische Tafeln, die in Wasser löslich sind. Wird die Lösung mit mehr Wasser vermischt, so tritt eine Zersetzung ein und ein gelbes, basisches Salz, dessen Zusammensetzung sehr wechselt, scheidet sich ab.

Man erhält das salpetersaure Quecksilberoxydul, wenn man Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte behandelt.

Aus der Auflösung des neutralen salpetersauren Quecksilberoxyduls fällt Ammoniak einen schwarzen Niederschlag, der in der Medicin und Pharmacie unter dem Namen *Mercurius solubilis Hahnemanni* bekannt ist. Er besteht im Wesentlichen aus Quecksilberoxydul, scheint aber auch noch eine Verbindung von basischem Salz mit Ammoniak zu enthalten, wenigstens sind darin noch Ammoniak und Salpetersäure nachweisbar. — Es gehört zu den milderen Quecksilberpräparaten und verdankte seine Einführung in den Arzneischatz der Behauptung seines Entdeckers, dass dasselbe keinen Speichelfluss erzeuge, was sich jedoch nicht bestätigte. Gegenwärtig wird es wohl kaum mehr angewendet.

B. Haloidsalze, welche dem Quecksilberoxydul entsprechen.

Quecksilberchlorür.

Quecksilberchlorür. Mercurochlorid: $\overset{\mathrm{I}}{Hg}\overset{\mathrm{I}}{Cl}$. (*Calomel. Hydrargyrum muriaticum mite. Mercurius dulcis*). Dieses als Arzneimittel wichtigste aller Quecksilberverbindungen findet sich auch als sehr seltenes Mineral in der Natur und wird dann als Quecksilberhornerz bezeichnet. Zum Zwecke seiner therapeutischen Verwendung wird es jedoch stets künstlich durch Sublimation dargestellt und bildet dann eine schwere, glänzendweisse, faserig-krystallinische, durchscheinende

Masse oder Krystalle des quadratischen Systems. Das Quecksilberchlorür ist in der Hitze ohne Zersetzung flüchtig und kann daher sublimirt werden. Das Volumgewicht seines Dampfes ist (Wasserstoff = 1) = 117,75 oder (Luft = 1) = 8,21. Diese beiden Zahlen führen zu dem Moleculargewicht = 235,5 und dieses zu der Formel $HgCl$. Trotzdem wird von den meisten, insbesondere den Structurchemikern das Molecül verdoppelt und demnach die Zusammensetzung durch Hg_2Cl_2 ausgedrückt. Um sich diese Auffassung zu erklären, muss man sich an das Grunddogma der Structurchemiker erinnern, nämlich dass jedem Elemente nur eine, absolut constante Werthigkeit zukomme (s. S. 346). Diese Werthigkeit soll nun beim Quecksilber = 2 sein. Damit ist freilich eine Verbindung von der Formel: $HgCl$ unverträglich. Um nun das Dogma von der Zweiwerthigkeit des Quecksilbers zu retten und so die Grundfiction von der constanten Valenz unangetastet zu erhalten, hat man dem Quecksilberchlorür die Formel: Hg_2Cl_2 beigelegt und ferner zu der sehr gefügen und bequemen Aushülfshypothese gegriffen, dass das Quecksilber seine Affinitäten darin zur Hälfte selbst befriedigt habe, welche Vorstellung in der Structurformel:

$$\begin{array}{l} \overset{\text{II}}{Hg} - Cl \\ | \\ \overset{\text{II}}{Hg} - Cl \end{array}$$

einen entsprechenden Ausdruck fand. Aus denselben Gründen drückt der Structurchemiker auch die Formel des Kupferchlorürs durch Cu_2Cl_2 aus (s. S. 702).

Durch den Einfluss des Lichtes wird die weisse Farbe des Quecksilberchlorürs in eine gelbbraune bis schwarzbraune umgewandelt, in Wasser ist es so gut wie unlöslich und deshalb auch geschmacklos. Durch reducirende Agentien wird es im Allgemeinen leicht zu Metall reducirt. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zerfällt es in Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber. Auch Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium wirken in wässeriger Lösung auf Quecksilberchlorür derart ein, dass Quecksilberchlorid entsteht, welches sich mit den angewendeten Chlormetallen zu löslichen Doppelchloriden vereinigt, ein Umstand, der in ärztlicher Beziehung von grosser Wichtigkeit ist, da das Quecksilberchlorid und seine Verbindungen sehr heftige Gifte sind, weshalb neben Calomel niemals eines der genannten Chlormetalle und namentlich nicht Salmiak verordnet werden soll. Zwar ist die Einwirkung der Chlormetalle der Alkalien auf Calomel bei gewöhnlicher Temperatur eine höchst geringfügige, aber innerhalb des Organismus sind Bedingungen gegeben, welche die Umsetzung des Quecksilberchlorürs in Chlorid beschleunigen.

Darstellung.

Quecksilberchlorür kann auf verschiedene Weise bereitet werden. In der Pharmacie unterscheidet man die Darstellung desselben auf nassem und auf trockenem Wege. a) Auf nassem Wege erhält man es durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Kochsalzlösung und gutes Auswaschen des erhaltenen Nieder-

schlages, der getrocknet ein schweres, sehr feines gelblichweisses Pulver darstellt. Der Vorgang bei dieser Darstellung wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

$$HgNO_3 + NaCl = HgCl + NaNO_3.$$

Das auf diesem Wege dargestellte Präparat übt erfahrungsgemäss eine viel heftigere arzneiliche Wirkung aus, wie das auf trockenem Wege bereitete, wovon der Grund in seiner feinen Vertheilung und der dadurch bedingten rascheren und leichteren Umwandlung in Quecksilberchlorid zu suchen sein dürfte. — b) Die gewöhnlichste Bereitungsweise ist jedoch die auf trockenem Wege; sie besteht darin, dass man ein inniges Gemisch von Quecksilberchlorid und metallischem Quecksilber der Sublimation unterwirft. Das erhaltene Sublimat wird fein zerrieben und mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, um sämmtliches etwa noch beigemengte Quecksilberchlorid zu entfernen. Das auf diese Weise bereitete Calomel besitzt mildere Wirkungen wie das vorige. Auch durch Sublimation eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Quecksilber mit Kochsalz wird Calomel fabrikmässig dargestellt. Bei der vorigen Sublimationsmethode ist der Vorgang:

$$HgCl_2 + Hg = 2\,HgCl;$$

und bei der letzteren:

$$HgSO_4 + Hg + 2\,NaCl = 2\,HgCl + Na_2SO_4.$$

Auch auf nassem Wege kann man Calomel noch nach einer anderen Methode und zwar krystallisirt darstellen, indem man durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid, die auf + 50° bis 60° erwärmt ist, schweflige Säure leitet:

$$2\,HgCl_2 + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,HCl + 2\,HgCl + H_2SO_4.$$

Anwendung.

Anwendung. Das Quecksilberchlorür ist, wie alle Quecksilberpräparate und das metallische Quecksilber selbst, ein specifisches Mittel gegen syphilitische Erkrankungen. Ausserdem wirkt es antipyretisch und in grösseren Gaben purgirend und wird deshalb bei Entzündungskrankheiten aller Art angewendet; auch bei beginnendem Typhus hat es sich nützlich erwiesen. Ein länger fortgesetzter Gebrauch verursacht Speichelfluss.

Quecksilberjodür.

Quecksilberjodür. Mercurojodid: $\overset{I}{Hg}J$ (*Hydrargyrum jodatum flavum*). Es ist ein schweres, grünlichgelbes Pulver, dass sich beim Erhitzen in Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber zersetzt, in Wasser und Weingeist so gut wie unlöslich ist und durch die Einwirkung des Lichtes geschwärzt wird. Es wird gewöhnlich durch Zusammenreiben von Quecksilber und Jod erhalten. Um die entstehende Reaction zu mässigen, muss das Gemenge während des Reibens durch Zusatz von Weingeist feucht erhalten werden. Auch durch Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes mittelst Jodkalium kann man es darstellen. — Es werden ihm hervorragende antisyphilitische Wirkungen beigelegt.

Quecksilberoxyd. Mercurioxyd.

$\overset{II}{Hg}O$.

Moleculargewicht = 216.

Eigenschaften. Das Quecksilberoxyd stellt entweder ein schön hochrothes, schweres, krystallinisches, bröckliches Pulver oder grössere Stücke dar, die beim Zerreiben sich in ein rothgelbes Pulver verwandeln, oder es ist, durch Fällung aus einem Quecksilberoxydsalze dargestellt, ein gelbes Pulver. Beim Erhitzen wird es dunkelroth und zerfällt beim Glühen geradeauf in Quecksilber und Sauerstoff. Hierauf gründet sich seine Anwendung zur Darstellung reinen Sauerstoffgases (s. S. 35). Auch durch das Sonnenlicht wird es theilweise zersetzt und wird dadurch schwarz gefärbt. Viele reducirende Agentien entziehen dem Quecksilberoxyd seinen Sauerstoff ganz oder zum Theil, zuweilen unter Explosion. In Wasser ist es etwas löslich und wirkt in Folge seiner ätzenden Eigenschaften als heftiges Gift. In der Medicin findet es unter den Namen *Hydrargyrum oxydatum rubrum*, *Mercurius praecipitatus ruber* Anwendung, jedoch jetzt nur noch zu äusserlichem Gebrauche, meist in Form einer Salbe (*Unguentum Hydrargyri rubrum*). Es reagirt alkalisch und ist eine ziemlich starke Salzbasis.

Darstellung. Man erhält es durch längeres Erhitzen des Quecksilbers an der Luft, wobei sich die Oberfläche desselben allmählich mit rothem krystallinischem Quecksilberoxyd bedeckt. Jedoch findet die Oxydation nur sehr langsam statt und können auf diese Weise keine grösseren Mengen dargestellt werden. Die gewöhnliche Darstellungsweise ist die, dass man ein inniges Gemenge von salpetersaurem Quecksilberoxyd und metallischem Quecksilber so lange erhitzt, bis keine rothen Dämpfe mehr auftreten und die Masse anfängt, Sauerstoff zu entwickeln. Auch durch Fällung einer Auflösung eines Quecksilberoxydsalzes mittelst Kali- oder Natronlauge kann es erhalten werden.

A. Sauerstoffsalze des Quecksilberoxyds.

Mercurisulfat. **Schwefelsaures Quecksilberoxyd.** Mercurisulfat. $HgSO_4$, $\overset{II}{Hg}{}^{O}_{O}\overset{VI}{S}O_2$. Es ist eine schwere, weisse, krystallinische Masse, welche beim Erhitzen sich gelb und roth färbt und beim Glühen in Schwefeldioxyd, Quecksilber und schwefelsaures Quecksilberoxydul zerfällt. Mit Wasser zersetzt es sich in ein basisches und saures Salz, welch ersteres sich als gelbes Pulver abscheidet. Ein basisches Salz der Art ist das in der Pharmacie unter dem Namen *Turpethum minerale* bekannte Präparat, welches früher als Heilmittel angewandt wurde. Es

wird durch Behandlung des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mit viel Wasser als ein lebhaft citronengelbes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten. Dieselbe Verbindung erhält man durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit schwefelsaurem Natron in der Hitze. Seine empirische Formel ist Hg_3SO_6, weshalb es als eine Verbindung des neutralen Salzes mit Quecksilberoxyd betrachtet werden muss: $HgSO_4, 2\,HgO$.

Wird das schwefelsaure Quecksilberoxyd mit Chlornatrium erhitzt, so bildet sich schwefelsaures Natron und sublimirendes Quecksilberchlorid. Dieselbe Zersetzung findet bei Einwirkung der Lösungen dieser Verbindungen auf einander statt:

$$HgSO_4 + 2\,NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4.$$

Man verwendet dieses Salz daher zur Darstellung des Quecksilberchlorids im Grossen, und da letzteres wiederum zur Darstellung des Chlorürs dient, so ist das schwefelsaure Quecksilberoxyd der Ausgangspunkt zur Darstellung der zwei wichtigsten Quecksilberverbindungen. Man erhält es durch Auflösen von Quecksilber in heisser concentrirter Schwefelsäure, wobei ein Theil der angewendeten Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt wird (vergl. S. 176):

$$Hg + 2\,H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O.$$

Mercurinitrat.

Salpetersaures Quecksilberoxyd. Mercurinitrat: $Hg(NO_3)_2$, $\overset{II}{Hg}\begin{matrix}ONO_2\\ONO_2\end{matrix}$. Dieses Salz wird durch Auflösen von Quecksilber in überschüssiger concentrirter Salpetersäure und Abkühlen der concentrirten Lösung auf — 15° in grossen, farblosen, rhombischen Krystallen mit 4 Mol. Krystallwasser erhalten.

Das neutrale Salz geht aber sehr leicht in verschiedene basische Salze über. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich ein gelbes basisches Salz: $Hg(NO_3)_2, 2\,HgO$, aus; wird dieses anhaltend mit Wasser gekocht, so bleibt schliesslich Quecksilberoxyd zurück. Ein anderes basisches Salz erhält man durch starkes Eindampfen der Lösung des Quecksilbers in heisser Salpetersäure in wasserhellen Krystallen: $Hg(NO_3)_2, HgO + 2\,H_2O$.

B. Haloidsalze, welche dem Quecksilber entsprechen.

Quecksilberchlorid.

Quecksilberchlorid. Mercurichlorid: $\overset{II}{Hg}Cl_2$. Aetzsublimat (*Hydrargyrum bichloratum. Hydrargyrum muriaticum perchloratum. Mercurius sublimatus corrosivus*). Aus der wässerigen Lösung krystallisirend, bildet das Quecksilberchlorid lange, weisse, glänzende Prismen, während das durch Sublimation erhaltene eine weisse, durchscheinende, schwere Masse von grobkörnigem Bruche darstellt. Es schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich schon bei etwa 300° unzersetzt; es kann daher sublimirt werden. Das Volumgewicht seines Dampfes ist (Wasserstoff = 1) = 135,5,

welches der obigen Formel entspricht. In Wasser, Weingeist und Aether ist das Quecksilberchlorid löslich; die wässerige Lösung röthet Lackmus und schmeckt scharf, ätzend und metallisch. Innerlich wirkt es als sehr heftiges Gift, äusserlich schwach ätzend. Seine wässerige Lösung verhält sich im Allgemeinen wie die eines Oxydsalzes. Viele Metalle und andere reducirende Agentien entziehen dem Quecksilberchlorid Chlor und verwandeln es in Chlorür oder in metallisches Quecksilber.

Mit Quecksilberoxyd, Schwefelquecksilber, Phosphorquecksilber, Jodquecksilber und namentlich anderen Chlormetallen geht das Quecksilberchlorid chemische Verbindungen in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen ein, so namentlich mit Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorammonium.

Darst

Es wird im Grossen durch Sublimation eines innigen Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Chlornatrium dargestellt. Auch durch Auflösen des Quecksilberoxyds in Chlorwasserstoffsäure, sowie durch Auflösen von Quecksilber in Königswasser kann es erhalten werden.

Anwe dung.

Der Sublimat ist ein innerlich und äusserlich angewendetes Arzneimittel und gilt gegenwärtig als das zuverlässigste Quecksilberpräparat zur Bekämpfung der Syphilis. Ausserdem wird er gebraucht, um anatomische Präparate, ausgestopfte Thiere u. dergl. in naturwissenschaftlichen Sammlungen vor der Fäulniss zu schützen, was dadurch geschieht, dass man diese Gegenstände mit Sublimatlösung befeuchtet oder solche einspritzt. Eine weitere Anwendung hat er ferner zum Conserviren des Bauholzes, namentlich der Eisenbahnschwellen, gefunden, indem man derartiges Holz mit Sublimatlösung tränkt, ein Verfahren, welches unter dem Namen „Kyanisiren" bekannt ist und seinem Zwecke vollkommen entspricht, aber in seiner Anwendung im Grossen am Kostenpunkte Schwierigkeiten findet. In allen diesen Fällen wirkt der Sublimat in Folge seiner fäulniss- und gährungswidrigen Eigenschaften, welche darauf zurückzuführen sind, dass er mit den Eiweisskörpern eigenthümliche Verbindungen eingeht, die nicht mehr zu Fermenten umgeformt werden können. Haben sich bereits Fermente gebildet, so werden diese in ihrer Entwickelung gehemmt und so unschädlich gemacht.

Versetzt man eine Auflösung von Quecksilberchlorid mit kaustischem Ammoniak, so erhält man einen weissen Niederschlag, dessen Zusammensetzung durch die empirische Formel HgH_2NCl ausgedrückt wird. Er kann als Diammoniumchlorid aufgefasst werden, in welchem die Hälfte der acht Wasserstoffatome durch eine äquivalente Anzahl Quecksilberatome ersetzt ist: $\left.\begin{matrix}\overset{II}{Hg_2}\\ H_4\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$ (Kolbe). Beim Erhitzen zerfällt er ohne zu schmelzen in Calomel, Stickstoffgas und Ammoniakgas. Er ist ein officinelles Präparat und führt die Namen: *Hydrargyrum praecipitatum album*, *Hydrargyrum amidato-bichloratum*. Er wird nur äusserlich in Salbenform (*Unguentum Hydrargyri album*) gegen ekzematöse Hautausschläge, Augenkrankheiten und Parasiten der Haut angewendet.

Mercurius praecipitatus albus.

Das unter dem Namen ***Mercurius praecipitatus albus*** oder **weisser Quecksilberpräcipitat** bekannte Präparat, welches erhalten wird durch Fällung eines Gemisches von Sublimat- und Salmiaklösung durch kohlensaures Natron, ist von den neueren Pharmakopöen nicht mehr aufgenommen worden und verstehen diese unter weissem Präcipitat die aus Sublimatlösung durch Ammoniak gefällte Verbindung. Es schmilzt beim Erhitzen zu einer gelblichen Flüssigkeit und wird daher auch als schmelzbarer weisser Präcipitat bezeichnet.

Quecksilberjodid.

Quecksilberjodid. Mercurijodid: $\overset{II}{Hg}J_2$. Diese Verbindung bietet eines der interessantesten Beispiele der Allotropie und Dimorphie dar.

In der einen Modification bildet es ein prächtig scharlachrothes Pulver oder so gefärbte wohlausgebildete Krystalle des quadratischen Systems. Wird diese Modification erhitzt, so schmilzt sie zu einem gelben Liquidum und sublimirt endlich in gelben Krystallen des rhombischen Systems, die aber bei der geringsten Erschütterung oder Berührung mit einer Nadel, Federfahne oder dergl. unter Bewegung gleichsam ruckweise roth werden und in die quadratischen Krystalle der rothen Modification übergehen. Das Quecksilberjodid ist in Wasser wenig, in kochendem starkem Weingeist leicht löslich. Auch in Quecksilberchlorid und Jodkaliumlösungen ist es in reichlicher Menge löslich, indem es mit diesen Verbindungen lösliche Doppelsalze bildet.

Beim Erkalten einer heiss bereiteten Auflösung in Jodkalium scheidet sich ein Theil desselben in schönen rothen quadratischen Octaëdern ab. Es wird am Lichte zersetzt. Man erhält es durch Fällung einer Auflösung von Quecksilberchlorid mit Jodkalium oder durch Zusammenreiben von Jod mit Quecksilber im richtigen stöchiometrischen Verhältnisse (100 Thle. Quecksilber auf 127 Thle. Jod). Nach einer Angabe soll das Quecksilberjodid in Mexiko als Mineral vorkommen.

Es besitzt ätzende Eigenschaften und findet als *Hydrargyrum bijodatum* arzneiliche Verwendung; ausserdem dient es als Farbe.

Die Verbindungen des Quecksilbers mit Brom sind denen mit Chlor sehr ähnlich und proportional, nämlich Quecksilberbromür, HgBr, und Quecksilberbromid, $HgBr_2$. Auch ein Quecksilberfluorür, HgF, ist dargestellt, während die Existenz eines Fluorids nicht sicher gestellt ist.

Erkennung a) der Quecksilberoxydulsalze.

Erkennung a) **der Quecksilberoxydulsalze**; dieselben sind grösstentheils farblos, krystallisirbar, haben ein hohes Volumgewicht, sind zum Theil in Wasser als neutrale Salze löslich und besitzen in Lösung die Fähigkeit, Lackmus zu röthen. Mit viel Wasser zerfallen einige in sich abscheidende gelbe basische Salze und in gelöst bleibende saure. Alle schmecken sehr unangenehm metallisch und sind starke Gifte. Aus ihren Auflösungen wird durch sehr viele reducirende Agentien, wie schweflige, phosphorige Säure, Kupfer und andere regulinische Metalle, durch Phosphor, Zinnchlorür, Eisenvitriol und gewisse organische Verbindungen metallisches Quecksilber gefällt.

Kali und Ammoniak fällen daraus Quecksilberoxydul, Salzsäure und lösliche Chlormetalle Quecksilberchlorür, Jodkalium Quecksilberjodür, Schwefelwasserstoff schwarzes Quecksilbersulfür.

b) der **Quecksilberoxydsalze**; sie sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, mit Ausnahme einiger basischer Salze, die eine gelbe Farbe zeigen. Die neutralen Salze sind grösstentheils in Wasser löslich, reagiren in ihren Lösungen sauer und sind noch heftigere Gifte wie die Oxydulsalze. Einige davon werden gleichfalls durch viel Wasser in saure und basische Salze zersetzt, von denen erstere gelöst bleiben und die letzteren sich abscheiden. Beim Glühen verflüchtigen sie sich unter Zersetzung. Ihre wässerigen Lösungen werden grösstentheils durch dieselben Stoffe metallisch gefällt, wie die der Oxydulsalze; zuweilen geht der Reduction zu Metall jene zu Oxydul voraus. Die in Wasser nicht löslichen lösen sich fast alle in Salzsäure oder Salpetersäure. Kali- oder Natronlauge erzeugen im Ueberschusse zugesetzt einen gelben Niederschlag, Schwefelwasserstoff bewirkt in sehr geringer Menge zuerst eine weisse Fällung, in etwas grösserer eine gelbe, orange bis braunrothe, im Ueberschusse wird rein schwarzes Quecksilbersulfid niedergeschlagen. — Alle Quecksilberverbindungen werden, wenn man sie mit Aetzkalk oder entwässertem Natriumcarbonat in einem Röhrchen erhitzt, zersetzt, indem metallisches Quecksilber frei wird, welches sich in den kälteren Theilen des Röhrchens in Form spiegelnder Tröpfchen absetzt.

b) der Quecksilberoxydsalze.

Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel und Selen.

Es sind zwei Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel bekannt, welche den Oxyden proportional zusammengesetzt sind, nämlich:

Quecksilbersulfür. Mercurosulfid: Hg_2S; es wird durch Fällung einer Auflösung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Schwefelwasserstoffgas oder durch Behandlung von Quecksilberchlorür mit Schwefelammonium oder Schwefelkalium als schwarzes Pulver erhalten, welches sich beim Erhitzen in Quecksilber und Quecksilbersulfid zersetzt. Von einigen Chemikern wird die Existenz eines Quecksilbersulfürs in Abrede gestellt und das, was hier als solches beschrieben wurde, für ein Gemisch von Quecksilbersulfid und Quecksilber erklärt.

Quecksilbersulfür.

Quecksilbersulfid. Mercurisulfid: HgS, kann in einer schwarzen und in einer rothen Modification erhalten werden.

Quecksilbersulfid.

In der schwarzen Modification ist es amorph und wird dargestellt, indem man Schwefel mit Quecksilber zusammenreibt, oder indem man eine Quecksilberoxydlösung durch überschüssiges Schwefelwasserstoffgas fällt. Das auf erstere Art erhaltene Päparat wurde früher unter dem Namen *Aethiops mineralis s. mercurialis* als Arzneimittel angewendet. Fügte man beim Reiben noch graues Schwefelantimon bei, so erhielt man den

Aethiops antimonialis. Beide Präparate werden jetzt kaum mehr angewendet, obwohl man ihnen seiner Zeit, namentlich dem letzteren, grosse Wirksamkeit nachrühmte.

In der rothen oder krystallinischen Modification heisst das Schwefelquecksilber Zinnober. Der Zinnober ist das wichtigste und am häufigsten vorkommende Quecksilbererz. Er bildet derbe, körnige, schwere Massen von dunkelrother Farbe, oder mehr oder weniger ausgebildete Krystalle des hexagonalen Systems. Künstlich dargestellt, bildet er faserig krystallinische dunkelrothe Massen, die zerrieben ein prächtig rothes Pulver geben.

Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt das Quecksilbersulfid mit blauer Flamme, indem Schwefeldioxyd entweicht und das frei werdende Quecksilber sich verflüchtigt. Hierauf beruht die Gewinnung des Quecksilbers aus dem natürlich vorkommenden Zinnober (s. S. 711). Durch Wasserstoff, Kohle und viele Metalle, wie Eisen, wird es in der Hitze zersetzt, von Säuren wird es nicht angegriffen, von Königswasser dagegen leicht aufgelöst.

Man kann den Zinnober auf mehrfache Weise künstlich darstellen, so durch Sublimation der schwarzen Modification, durch Sublimation eines Gemenges von 1 Thl. Schwefel und 6 Thln. Quecksilber, auf nassem Wege durch Digestion der schwarzen Modification mit Fünffach-Schwefelkalium, oder endlich durch Behandlung eines Gemenges von Schwefel und Quecksilber mit Kalilauge in gelinder Wärme.

Der Zinnober ist eine sehr geschätzte Malerfarbe und wurde früher auch als Arzneimittel angewendet. Der zu diesem Zwecke gebrauchte, künstlich bereitete führt in der Pharmacie die Bezeichnung *Cinnabaris factitia.*

Quecksilbersulfid geht mit Quecksilberchlorid, mit Quecksilberoxydsalzen und mit Selenquecksilber Verbindungen ein. Die Verbindungen des Quecksilbersulfids mit Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydsalzen erhält man, wenn man die Auflösungen derselben mit wenig Schwefelwasserstoffgas zusammenbringt; man erhält dann einen weissen Niederschlag, der bei Anwendung von salpetersaurem Quecksilberoxyd nach der Formel: $Hg(NO_3)_2, 2\,HgS$, bei Anwendung von Quecksilberchlorid nach der Formel: $HgCl_2, 2\,HgS$ zusammengesetzt ist. Setzt man mehr Schwefelwasserstoff zu, so wird der anfänglich weisse Niederschlag gelb, dann braun nnd endlich schwarz, indem die obigen Verbindungen allmählich vollständig in Quecksilbersulfid übergehen. Dieses Verhalten ist für die Quecksilberoxydsalze charakteristisch und dient namentlich zur Unterscheidung von den Oxydulsalzen, in deren Auflösungen sogleich ein schwarzer Niederschlag entsteht (s. S. 118 und 119).

Eine Verbindung des Quecksilbersulfids mit Selenquecksilber kommt in der Natur als ein sehr seltenes Quecksilbererz: das Selenschwefelquecksilber oder Onofrit vor, dessen Formel: $4\,HgS, HgSe$ zu sein scheint und eine grauschwarze, metallglänzende, derbe Masse darstellt. Er findet sich bei San Onofre in Mexico. Ausserdem kommt auch Selen-

quecksilber für sich als Tiemannit, Hg Se, bei Clausthal und Tilkerode vor.

Verbindung des Quecksilbers mit Stickstoff.

Quecksilbernitrid: Hg_3N_2, ist ein roth- bis schwarzbraunes Pulver, welches beim Erhitzen, auch durch Reiben oder einen heftigen Stoss mit grosser Gewalt explodirt. Man erhält es durch vorsichtiges Erwärmen von Quecksilberoxyd in Ammoniakgas bis auf höchstens 130°.

Legirungen des Quecksilbers. Amalgame.

Das Quecksilber bildet sehr leicht mit den meisten Metallen Legirungen, welche man als Amalgame bezeichnet. Die Eigenschaften und namentlich der Aggregatzustand dieser Amalgame sind abhängig von ihrem Gehalte an Quecksilber. Waltet das Quecksilber vor, so sind sie flüssig oder breiartig, bei vorwiegendem Gehalte an anderen Metallen aber sind sie starr. In überschüssigem Quecksilber sind sie alle löslich. Meist werden die Amalgame auf directem Wege durch blosses Zusammenbringen der Metalle dargestellt.

Natriumamalgam.

Natriumamalgam, durch Zusammenreiben von 30 Thln. Quecksilber mit 1 Thl. Natrium erhalten, ist ein silberweisses, starres Amalgam, welches zur Erzeugung des Ammoniumamalgams (s. S. 524), dann aber in der organischen Chemie zur Hervorrufung gewisser Zersetzungen, z. B. um Brom aus organischen Verbindungen zu verdrängen und Wasserstoff (bei Gegenwart von Wasser) dafür einzuführen, mehrfach angewendet wird.

Kupfer- und Cadmiumamalgam.

Das Kupferamalgam, welches von Zahnärzten zum Plombiren der Zähne angewendet wird, ist eine plastische Masse, ebenso das zu gleichem Zwecke verwendete Cadmiumamalgam; beide werden nach einiger Zeit sehr hart.

Die Spiegelfolie, d. h. die Masse, die man zum Belegen unserer Spiegel anwendet, ist ein Zinnamalgam. Ein Silberamalgam kommt im Mineralreiche als ein seltenes Silbererz vor.

Silber.

Symb. Ag. Atomgewicht = 108. Volumgewicht = 10,57. Einwerthig.

Eigenschaften.

Das Silber ist in compactem Zustande bekanntlich ein schön weisses Metall von ausgezeichnetem Metallglanze, grosser Politurfähigkeit und schönem Klange. Chemisch rein ist es sehr weich, zwar härter wie Gold, aber weicher wie Kupfer und gehört zu den geschmeidigsten Me-

tallen; es lässt sich zu sehr dünnen Blättchen auswalzen (Blattsilber) und zu sehr feinen Drähten ausziehen. 0,06 g Silber geben einen 125 m langen Draht; zugleich besitzt es eine grosse Zähigkeit, denn ein 2 mm dicker Silberdraht reisst erst bei einer Belastung von 85 kg. Sehr dünn ausgeschlagenes Blattsilber lässt Licht von blaugrüner Farbe durch. Es gehört zu den strengflüssigen Metallen; es schmilzt erst bei einer Temperatur, welche man auf etwa 1000° des hunderttheiligen Thermometers schätzt.

An der Luft, auch an feuchter, vorausgesetzt, dass sie nicht schwefelwasserstoffhaltig ist, verändert es sich nicht und behält seinen Glanz unverändert bei; auch beim Erhitzen und Schmelzen an der Luft oxydirt es sich nicht. Wird es an der Luft geschmolzen, so absorbirt es eine beträchtliche Menge Sauerstoff, welche es aber beim Erkalten unter einem eigenthümlichen Geräusch, dem sogenannten Spratzen des Silbers, vollständig wieder abgiebt. Auch das Wasser vermag es, wie alle edlen Metalle, weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren zu zersetzen. Von den Hydroxyden der Alkalien und von den Nitraten derselben wird es in der Hitze nicht angegriffen. Deshalb wendet man in der praktischen Chemie Silbertiegel und Silberkessel an, wenn man Kalihydrat darzustellen oder Stoffe mit Kali und Salpeter oder einem Gemisch von beiden zu schmelzen hat, da Platingefässe durch diese Substanzen stark angegriffen werden.

Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird Silber nicht, von Salpetersäure aber schon in der Kälte, von concentrirter Schwefelsäure in der Wärme zu Silbersalzen aufgelöst.

So gering die Verwandtschaft des Silbers zum Sauerstoff ist, so grosse Affinitäten zeigt es zu Chlor, Brom, Jod und Schwefel. Mit den Salzbildnern vereinigt es sich direct schon bei gewöhnlicher Temperatur; Schwefelwasserstoffgas zersetzt es ebenfalls schon ohne alle Anwendung von Wärme, indem es sich mit einer schwarzen Schicht von Schwefelsilber überzieht. Hierauf beruht die Thatsache, dass Silbergeräthe sich in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre, in der Nähe von Latrinen, in chemischen Laboratorien, an Orten, wo schwefelwasserstoffhaltige Quellen dem Erdboden entströmen, schwärzen.

Aus seinen Verbindungen im fein vertheilten Zustande reducirt, ist es ein graues oder auch wohl schwarzes Pulver, welches unter dem Polirstahle Metallglanz annimmt. Solches Silber wird von Chlorwasserstoffsäure angegriffen. Es kann auch in Würfeln und Octaëdern krystallisirt erhalten werden.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Silber findet sich in der Natur gediegen, zuweilen in Würfeln und anderen Formen des tesseralen Systems; ausserdem vererzt, insbesondere an Antimon, Arsen und Schwefel etc. gebunden; auch als Bestandtheil anderer, insbesondere Blei- und Kupfererze tritt es auf.

[illegible]

[illegible] betrieben.

Silber- [illegible] mit kiesel[illegible] [illegible] (S. 694) gewonnen [illegible] besteht. [illegible] Kupfer[illegible] und [illegible] Silber [illegible] Kupfer erhalten wird. [illegible] Lösung [illegible] Silber [illegible] Ziervogel [illegible] anwendbar.

Eine andere Methode [illegible] und reichen Silbererzen [illegible] Verfahren. [illegible] fein gemahlenen Erze [illegible] Silber in Chlorsilber verwandelt. [illegible] vertheiltem Silber [illegible] Quecksilber [illegible] Bewegung und Rotation [illegible] vom Quecksilber aufgenommen wird [illegible] Silber-Amalgam [illegible]. Dieses Amalgam wird gesammelt und ausgewaschen und hierauf der Destillation unterworfen, wobei das Quecksilber [illegible] geht und wieder benutzt werden kann, während das Silber zurückbleibt.

(Tellersilber). Es werden übrigens noch mehrere andere Methoden zur Ausbringung des Silbers benutzt. Für den Zweck dieses Werkes dürfte aber die Erwähnung der obigen genügen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Silber ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff.

Es sind drei Oxydationsstufen des Silbers bekannt, nämlich:

Ag_4O = Silberoxydul,
Ag_2O = Silberoxyd,
AgO = Silbersuperoxyd.

Alle diese Oxyde sind dadurch ausgezeichnet, dass sie schon durch Erhitzen ihren Sauerstoff vollständig verlieren und zu Metall reducirt werden. Auch durch das Licht und reducirende Agentien werden sie sehr leicht zersetzt. Besondere Erwähnung verdienen das Silberoxyd und das Silbersuperoxyd. Das Silberoxydul, ein schwarzes Pulver, ist wenig gekannt.

Silberoxyd.

Ag_2O.

Moleculargewicht: 232.

Eigenschaften.

Das Silberoxyd ist ein dunkelbraunes bis schwarzes, schweres, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Wasser etwas löslich ist und ihm metallischen Geschmack und alkalische Reaction ertheilt. Durch Erhitzen und durch das Licht schon bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt es in Silber und Sauerstoff, auch durch viele organische Substanzen und anorganische Reductionsmittel wird es reducirt. Es ist eine starke Salzbasis und neutralisirt die stärksten Säuren vollständig, indem es mit ihnen neutral reagirende Salze bildet.

Man erhält Silberoxyd: durch Fällen eines löslichen Silbersalzes mit Kali oder auch wohl durch Kochen von Chlorsilber mit Kali; auf letztere Weise erhält man es schwarz und krystallinisch.

Knallsilber.

Beim Verdunsten einer Aetzkali enthaltenden, ammoniakalischen Auflösung von salpetersaurem Silber erhält man Krystalle, welche bei der geringsten Berührung, ja schon beim Schütteln der Flüssigkeit, mit grosser Gewalt detoniren. Uebergiesst man frisch gefälltes Silberoxyd mit Ammoniakflüssigkeit und digerirt es längere Zeit damit, so bildet sich dieselbe explosive Verbindung, welche als Berthollet's Knallsilber bezeichnet wird; seine Zusammensetzung mit Sicherheit festzu-

tellen, ist, wie dies leicht begreiflich erscheint, bisher noch nicht ;elungen. Vielleicht ist seine Formel $Ag_2O, 2\,H_3N$, möglicher Weise ist s Silberamid: AgH_2N. Bei seiner Bereitung muss man mit grosser 'orsicht verfahren; es gehört zu den explosivsten Verbindungen, die rir kennen.

Silbersuperoxyd.

AgO.

Moleculargewicht: 124.

Eigenschaften.

Das Silbersuperoxyd bildet schwarze, metallglänzende Octaëder oder in schwarzes krystallinisches Pulver, welches beim gelinden Erwärmen llen Sauerstoff verliert und mit brennbaren Körpern, wie Schwefel und 'hosphor zusammengebracht, durch Stoss oder Schlag explodirt. In alpetersäure ist es ohne Zersetzung zu einer tiefbraunen Flüssigkeit öslich, welche sehr energisch oxydirende Eigenschaften zeigt; wird die ösung erwärmt, so entwickelt sie Sauerstoff, wird sie mit Wasser verünnt, so scheidet sich Superoxyd ab. Aehnlich verhält es sich gegen oncentrirte Schwefelsäure.

Darstellung.

Im reinen Zustande erhält man es durch Einwirkung von Ozon auf euchtes Silber. Auch durch Zersetzung einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mittelst des galvanischen Stromes erhält man Silberuperoxyd, welches sich am positiven Pole abscheidet, allein so geronnen enthält es etwas Salpetersäure.

Silbersalze.

A. Sauerstoffsalze.

Silbercarbonat.

Kohlensaures Silberoxyd. Silbercarbonat: Ag_2CO_3 $\overset{I}{Ag}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\overset{IV}{CO}$. Ein blassgelbes, am Lichte und bei gelindem Erwärmen durch Reduction ich schwärzendes, in Wasser unlösliches Pulver oder citronengelbe Naleln. Es hinterlässt geglüht metallisches Silber.

Wird durch Fällung eines löslichen Silbersalzes mit kohlensaurem Natron oder Kali dargestellt.

Silbersulfat.

Schwefelsaures Silberoxyd. Silbersulfat: Ag_2SO_4 oder $\overset{I}{Ag_2}O_2\overset{VI}{S}O_2$. Es bildet weisse, kleine, glänzende Krystalle des rhombischen lystemes, die in Wasser ziemlich schwierig löslich sind. Es schmilzt ei schwacher Rothgluth unzersetzt, durch sehr starke Hitze wird es in lilber, Schwefeldioxyd und Sauerstoff zerlegt.

Man erhält es durch Auflösen des Silbers in kochend heisser Schwefelsäure, wobei schweflige Säure entweicht: $2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2H_2O + SO_2$; oder indem man salpetersaures Silber mit Schwefelsäure abdampft.

Silbernitrat.

Salpetersaures Silberoxyd. Silbernitrat: $AgNO_3$ oder $\overset{I}{Ag}O\overset{V}{N}O_2$. Stellt farblose, grosse, durchsichtige Krystalle des rhombischen Systems dar, die sich durch Reduction am Lichte, namentlich im Sonnenlichte bei Gegenwart organischer Substanzen, schwärzen. Es ist in Wasser leicht löslich und löst sich auch in Weingeist auf. Seine Lösungen machen auf der Haut schwarze, bleibende Flecken, indem das in die thierischen Gewebe eindringende Salz durch dieselben reducirt wird und metallisches Silber sich ausscheidet. Auch bei anhaltendem innerlichem Gebrauche wird die Haut aus demselben Grunde allmählich und gleichmässig geschwärzt, eine Erscheinung, welche man als Argyrie bezeichnet und die von dem Arzte wohl zu beachten ist, weil diese, wenn einmal vorhanden, nicht wieder entfernt werden kann. Die Eigenschaft, organische Gewebe dauernd zu schwärzen, wird benutzt, um mittelst einer Auflösung von salpetersaurem Silber (chemische Tinte) Wäsche und Leinen zu zeichnen.

Beim Erwärmen schmilzt es leicht und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Wird es über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so zersetzt es sich, indem es sich zuerst in salpetrigsaures Silber verwandelt und dann unter Entweichen des sämmtlichen Sauerstoffes und Stickstoffes in metallisches Silber übergeht.

Anwendung.

Das geschmolzene und in Stängelchen gegossene Silbernitrat findet unter dem Namen *Argentum nitricum fusum*, *Lapis infernalis* (Höllenstein) in der Chirurgie als Aetzmittel häufige Anwendung. Innerlich wirkt es in grösseren Gaben als heftiges Gift; in kleineren wird es gegen Epilepsie, beginnender Rückenmarksdarre, Magenkrampf, chronischem Magenkatarrh und bei profusen Diarrhöen in Anwendung gebracht.

Man erhält es durch Auflösen von chemisch reinem Silber in concentrirter Salpetersäure und Abdampfen der erhaltenen Lösung zur Krystallisation. Dieses Salz findet gegenwärtig eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Photographie und in der Silberspiegelfabrikation.

B. Haloidsalze des Silbers.

Chlorsilber.

Chlorsilber: $AgCl$. Kommt im Mineralreiche als ein sehr seltenes Sibererz unter dem Namen Hornsilber oder Silberhornerz in Würfeln und davon abgeleiteten Formen krystallisirt vor, oder bildet auch wohl derbe, durchscheinende, perlgraue bis blassblaue Massen. Künstlich durch Fällung eines Silbersalzes mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt, ist es ein käsiger, weisser Niederschlag, der sich beim Trocknen in ein weisses Pulver verwandelt. Dem Lichte, namentlich

dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es durch theilweise Reduction schnell violett und endlich schwarz. Von dieser Empfindlichkeit gegen das Licht hat man in der Photographie Nutzen gezogen. Erhitzt schmilzt es leicht zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelbgrauen, zähen, hornartigen, krystallinisch-faserigen Masse erstarrt.

In Wasser ist es so gut wie unlöslich, löst sich aber leicht in kaustischem Ammoniak auf; aus dieser Lösung scheidet es sich beim Verdunsten in octaëdrischen Krystallen ab; durch Salpetersäure wird es aus der ammoniakalischen Lösung niedergeschlagen, da es in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Von concentrirter Salzsäure wird es beim Kochen in ziemlicher Menge aufgenommen; auch in Kochsalz- und Salmiaklösung ist es etwas löslich. Leicht löslich ist es in unterschwefligsaurem Natron, indem es sich dabei in ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Silber-Natrium und in Chlornatrium umsetzt. Diese Auflösung kann man zur Versilberung von Eisen, Kupfer und Messing anwenden.

Durch Zink oder Eisen wird das Chlorsilber in Berührung mit salzsäurehaltigem Wasser leicht reducirt, ebenso durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali; im frisch gefällten Zustande durch Kochen mit Kalilauge und Traubenzucker oder Milchzucker.

Da es in verdünnte Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeiten vollkommen unlöslich ist, so erhält man aus den verdünntesten, mit Salpetersäure angesäuerten Silberlösungen durch Salzsäure oder lösliche Chlormetalle noch einen Niederschlag, der sämmtliches Silber als Chlorsilber enthält. Man benutzt diese Thatsache zur Entdeckung und quantitativen Bestimmung des Silbers und umgekehrt auch des Chlors in den Chlormetallen und der Salzsäure.

Das Chlorsilber ist wegen seiner leichten Reducirbarkeit der Ausgangspunkt für die Darstellung von chemisch reinem Silber. Das gewöhlich verarbeitete Silber ist nämlich stets mit Kupfer legirt. Wird solches kupferhaltiges Silber in Salpetersäure gelöst und die Auflösung so lange mit Kochsalzlösung versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, so fällt alles in der Lösung enthalten gewesene Silber als Chlorsilber nieder, während alles Kupfer aufgelöst bleibt. Wird das gut ausgewaschene Chlorsilber dann mit salzsäurehaltigem Wasser übergossen und ein Zinkstab hineingestellt, so erhält man durch Reduction chemisch reines Silber als grauschwarzes Pulver, welches unter dem Polirstahle Metallglanz annimmt.

Man will Spuren von Chlorsilber im Meerwasser aufgefunden haben. Sein Aufgelöstsein würde hier durch den Kochsalzgehalt des Seewassers vermittelt sein.

Man erhält Chlorsilber durch Erhitzen von Silber im Chlorgasstrome, sowie durch directe Vereinigung; einfacher aber durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Silber mit verdünnter Salzsäure, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages bei abgehaltenem Lichte.

Bromsilber.

Bromsilber: AgBr. Wurde in Mexico als ein Mineral aufgefunden. Es bildet kleine Krystalle des tesseralen Systems oder krystallinische Körner von blass-olivengrüner Farbe.

Künstlich durch Fällung eines Silbersalzes mit Bromkalium dargestellt, bildet es einen gelblichen Niederschlag, der sehr leicht zu einer gelben Masse schmelzbar ist. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, leicht löslich aber in Ammoniak und unterschwefligsauren Alkalien. Am Lichte wird es durch Reduction violett; durch Chlor wird es unter Freiwerden des Broms in Chlorsilber verwandelt.

Jodsilber.

Jodsilber: AgJ. Auch diese Verbindung ist natürlich krystallisirt in mehreren Silbererzen Mexicos aufgefunden. Sie bildet dünne, biegsame, perlgraue oder gelbe Blättchen, die dem hexagonalen Systeme angehören. Künstlich durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Silber mit Jodkalium erhalten, stellt es einen gelblichweissen Niederschlag dar, der in Wasser unlöslich und auch in verdünnter Salpetersäure wenig löslich ist, aber auch in Ammoniak sich sehr wenig auflöst wodurch man das Jodsilber vom Chlor- und Bromsilber unterscheiden und trennen kann. Es ist leicht schmelzbar, verändert sich am Lichte, aber nicht so rasch wie Chlorsilber, und wird durch Chlor und Salzsäure in Chlorsilber umgesetzt. In Jodkalium löst es sich zu einem Doppelsalze auf.

Fluorsilber.

Fluorsilber: AgF im geschmolzenen, $AgF + 2 H_2O$ im krystallisirten Zustande, ist eine sehr leicht lösliche und selbst zerfliessliche Verbindung.

Erkennung der Silbersalze.

Erkennung der Silbersalze. Die meisten sind, wenn die Säure ungefärbt ist, farblos, sie sind zum Theil in Wasser löslich und krystallisirbar, die wässerigen Auflösungen röthen Lackmus nicht, wenn die Salze neutral sind, schmecken unangenehm metallisch und sind giftig. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn selbe flüchtig ist, und lassen metallisches Silber zurück. Die Silbersalze sind ganz besonders durch die Leichtigkeit charakterisirt, mit der sie unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt werden. Schon das Licht bewirkt unter Schwärzung theilweise Reduction; ferner werden sie durch phosphorige, schweflige Säure, Phosphor, Zink, Kupfer, Cadmium, Quecksilber und andere Metalle, durch schwefelsaures Eisenoxydul und andere Oxydulsalze, sowie durch viele organische Verbindungen aus ihren Auflösungen unter Abscheidung von metallischem Silber reducirt. Kali und Natron fällen daraus Silberoxyd, Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlormetalle Chlorsilber, Jod- und Brommetalle Jod- und Bromsilber, Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelsilber. Ammoniak fällt, in geringer Menge zugesetzt, aus neutralen Auflösungen Silberoxyd, dass in überschüssigem Ammoniak löslich ist; in sauren Auflösungen bewirkt Ammoniak keinen Niederschlag, da sich dann lösliche Doppelsalze bilden. Man erhält die Silbersalze

durch Auflösen des Metalles oder Oxydes in den betreffenden Säuren oder durch doppelte Affinität.

Verbindungen des Silbers mit Schwefel und Antimon.

Es ist nur eine Verbindung des Silbers mit Schwefel bekannt, welche dem Oxyde proportional zusammengesetzt ist:

Schwefelsilber.

Schwefelsilber: Ag_2S. Findet sich als Silberglanz oder Glaserz, ein im tesseralen Systeme krystallisirendes Mineral von vollkommenem Metallglanze und schwärzlichgrauer Farbe. Es ist eines der wichtigsten Silbererze.

Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Silber, oder als schwarzen Niederschlag durch Fällen einer Auflösung eines Silbersalzes durch Schwefelwasserstoffgas. Auch metallisches Silber zersetzt Schwefelwasserstoff schon in der Kälte; hierauf beruht die Schwärzung des Silbers in schwefelwasserstoffhaltiger Luft und beim Kochen von schwefelhaltigen Speisen, z. B. Eiern in Silbergefässen. Das Schwefelsilber verbindet sich mit mehreren anderen Schwefelmetallen, und auch mit Schwefelarsen und Schwefelantimon. Solche Verbindungen kommen natürlich vor und sind wichtige Silbererze. Hervorzuheben sind: der Stephanit oder das Sprödglaserz: Ag_5SbS_4; der Pyrargyrit oder das dunkele Rothgiltigerz: Ag_3SbS_3; die Arsensilberblende, Proustit oder das lichte Rothgiltigerz: Ag_3AsS_3; der Silberkupferglanz, eine isomorphe Mischung von $Cu_2S + Ag_2S$ etc.

Silber und Antimon. Eine natürlich vorkommende Verbindung des Silbers mit Antimon ist der Diskrasit oder das Spiessglassilber, dessen Zusammensetzungsverhältnisse schwankend sind und sich zwischen den Formeln Ag_2Sb, Ag_3Sb, Ag_6Sb bewegen.

Nach der Zusammensetzung aller seiner Verbindungen, etwa mit Ausnahme des Silbersuperoxyds, ist das Silber ein entschieden einwerthiges Metall.

Legirungen des Silbers.

Das zu Essgeräthen, Schmucksachen, Münzen u. dergl. verarbeitete Silber ist nie chemisch rein, da das reine zu weich ist und schnell abgegriffen und abgenutzt sein würde, sondern stets mit Kupfer legirt, wodurch es einen höheren Härtegrad erlangt.

Unser verarbeitetes Silber ist daher eine Legirung von Silber und Kupfer. Nächst diesen Legirungen des Silbers sind die mit Gold zu erwähnen, von denen beim Golde die Rede sein wird.

Mit Kupfer lässt sich das Silber in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Diese Legirungen sind bis zu $^1/_5$ Kupfergehalt weiss, bei

mehr Kupfer aber röthlich. Die für Münzen und Silbergeräthe angewendeten Legirungen des Silbers mit Kupfer müssen einen bestimmten Gehalt an Silber haben, der in den verschiedenen Culturländern gesetzlich geregelt ist.

Man ertheilt den Legirungen mit Kupfer das Ansehen reinen Silbers und einen höheren Glanz durch das sogenannte Weisssieden. Dieses besteht darin, dass man die Legirung bis zur Rothgluth erhitzt, wobei sich das Kupfer oberflächlich oxydirt, und sie hierauf mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure kocht, wodurch Kupferoxyd sich auflöst. Die matte Silberfläche wird dann durch Poliren wieder glänzend gemacht.

Alle älteren Silbermünzen, wie Brabanter-, sogenannte Laubthaler, Kronenthaler, enthalten Gold und Platin, wie überhaupt alles im Verkehr befindliche Silber, welches nicht aus Scheidereien stammt.

Gold und Platin werden in den Münzscheidereien durch Behandlung des alten verarbeiteten Silbers mit heisser concentrirter Schwefelsäure als sogenanntes Scheidegold, welches dabei ungelöst bleibt, abgeschieden, während Silber und Kupfer als schwefelsaure Salze in Lösung gehen. Aus dieser Lösung wird durch hineingestelltes Kupfer das Silber niedergeschlagen, und aus der nun nur noch Kupfervitriol enthaltenden Lösung dieser durch Abdampfen als Nebenproduct gewonnen.

Silberamalgam.

Eine Legirung des Silbers mit Quecksilber findet sich als sogenanntes Silberamalgam in Krystallformen des tesseralen Systems krystallisirt. Dieses Mineral besitzt eine silberweisse Farbe und vollkommenen Metallglanz. Seine Zusammensetzung ist eine so wechselnde, dass bestimmte Verhältnisse darin nicht anzunehmen sind. Der Procentgehalt bewegt sich zwischen 26,5 bis 63 Proc. Silber. — Auch künstlich können Silberamalgame leicht dargestellt werden.

Versilberung.

Versilberung. Unedle Metalle, wie Kupfer, Messing u. a., werden zuweilen versilbert, d. h. mit einer Schicht von Silber überzogen, um ihnen Aussehen und Eigenschaften des Silbers zu geben.

Bei den sogenannten silberplattirten Waaren geschieht dies auf mechanischem Wege, indem der Ueberzug von Silberblech durch Pressen zwischen Walzen in der Glühhitze bewerkstelligt wird.

Bei der eigentlichen Versilberung unterscheidet man die Feuerversilberung, die kalte Versilberung und die galvanische Versilberung. Die Feuerversilberung besteht darin, dass auf die zu versilbernden Metalle ein Silberamalgam aufgetragen wird und dieselben dann bis zur Verflüchtigung des Quecksilbers erhitzt werden, wobei das Silber darauf zurückbleibt. Die kalte Versilberung kann auf trockenem oder nassem Wege bewerkstelligt werden. Erstere besteht darin, auf die gereinigten Metallflächen ein Gemenge von Chlorsilber, Chlornatrium, Pottasche und Kreide einzureiben. Bei der Versilberung auf nassem Wege werden die mit Salpetersäure gebeizten Metalle mit der Versilberungsflüssigkeit: einer Auflösung eines Gemenges von Chlorsilber, Chlornatrium und Weinstein, gekocht. Zur Versilberung auf galvanischem Wege benutzt man als Elektrolyten eine Auflösung von Cyansilber in Cyankalium.

Auch Glas kann versilbert werden. Die dazu dienende Versilberungsflüssigkeit ist eine ammoniakalische, mit kaustischem Kali oder Natron vermischte Auflösung von salpetersaurem Silber, die mit einer Lösung von Milchzucker oder gewissen anderen organischen Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur vermischt, das Silber auf sorgfältig gereinigte Glasflächen als Spiegel absetzt. Man benutzt dieses Verhalten zur Herstellung der Silberspiegel, Spiegel, die statt der Zinnfolie mit einer Silberschicht belegt werden und deren Fabrikation bereits eine ziemliche Ausdehnung erreicht hat. Ganz besonders werthvoll sind derartige Spiegel für optische Zwecke.

XII. Metalle der Goldgruppe.

Gold, Platin, Palladium, Iridium, Rhodium, Ruthenium und Osmium.

Die in dieser Gruppe zusammengefassten Metalle können auf Grund ihres Atom- und Volumgewichtes in zwei Untergruppen geschieden werden. Die eine Untergruppe umfasst Gold, Platin, Iridium und Osmium, die andere Palladium, Ruthenium und Rhodium. Das Atomgewicht der ersteren bewegt sich zwischen 192,5 und 198,5, ihr Volumgewicht zwischen 19,5 bis 22,4. Bei den Gliedern der zweiten Untergruppe beträgt das Atomgewicht 104,1 bis 106,5, das Volumgewicht 11,4 bis 12,1. In Bezug auf Werthigkeit nimmt das Gold eine isolirte Stellung ein: es ist ein- und dreiwerthig, während alle übrigen Metalle mit zwei, vier und in einigen Verbindungen auch mit acht Werthen fungiren. Gold und Platin können nicht direct mit Sauerstoff verbunden werden. Die Oxyde derjenigen Metalle, welche auf directem Wege sich bilden lassen, haben aber mit den Oxyden der ersteren doch das gemeinsam, dass sie in höherer Temperatur ohne Zusatz eines Reductionsmittels wieder zerlegt werden.

Gold.

Symb. Au. Atomgewicht = 196,7. Volumgewicht = 19,5. Ein- und dreiwerthig.

Eigenschaften.

Das Gold besitzt im compacten Zustande eine charakteristisch gelbe Farbe, ausgezeichneten Metallglanz, einen hohen Grad von Politurfähigkeit, ist ziemlich weich und von allen bekannten Metallen das geschmeidigste. Es lässt sich zu Blättchen ausschlagen, deren Dicke nur etwa 0,0001 mm beträgt und welche Licht von grüner Farbe durchlassen (Blattgold); es lässt sich ferner zu so feinen Drähten ausziehen, dass ein 146 m langer feinster Golddraht nur 0,06 g wiegt. Das Gold ist strengflüssig, aber viel weniger wie Platin. Es schmilzt etwas schwerer wie Kupfer, über seinen Schmelzpunkt aber erhitzt, verflüchtigt es sich

merklich. Es kann in Würfeln oder Octaëdern krystallisirt erhalten werden, wenn man es geschmolzen langsam abkühlen lässt. Im feinvertheilten Zustande stellt es ein braunes Pulver dar.

Das Gold hat zum Sauerstoff nur sehr geringe Affinität, es verbindet sich bei keiner Temperatur direct damit und vermag auch das Wasser nicht zu zersetzen. An der Luft verändert es sich bei völliger Reinheit in keiner Weise; es wird weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure und Schwefelsäure angegriffen, von Königswasser aber leicht zu Chlorid gelöst. Von Chlor und Brom wird es schon in der Kälte lebhaft angegriffen, daher auch von Salzsäure bei Gegenwart von Mangansuperoxyd aufgelöst. Von Flusssäure und schmelzenden Alkalien wird es nicht angegriffen. Blattgold löst sich in Jod bei Gegenwart von Wasser, oder auch wohl von Aether im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, zu Goldjodür auf. Auch durch blosse Einwirkung der Sonnenstrahlen erfolgt diese Lösung bei Gegenwart von Aether.

Vorkommen.

Vorkommen. Es kommt meist gediegen in der Natur vor, doch findet es sich auch in Verbindung mit anderen Metallen. Die wichtigsten und reichhaltigsten Lager von gediegenem Golde sind in Südamerika, Sibirien (am Ural- und Altaigebirge), Californien und Australien. Von diesen sind die australischen wohl die reichhaltigsten. Es kommt hier im Quarzsande vor, und zwar in kleinen Blättchen oder abgerundeten Körnern, doch hat man im Ural bei Miask einmal einen 72 Pfund und bei Ballarat in der australischen Colonie Victoria einen 248 Pfund schweren Goldklumpen gefunden.

Auch der Sand sehr vieler Flüsse ist goldhaltig, so unter anderen der Sand des Rheins, der Donau, der Isar, des Inns. Natürlich vorkommendes Gold ist gewöhnlich etwas silberhaltig. Ausserdem kommt es namentlich mit Tellur in Siebenbürgen und mit Silber und Palladium legirt in Brasilien vor. Es ist endlich in geringeren Mengen in gewissen hüttenmännisch verarbeiteten Schwefelmetallen, im Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies u. dergl. enthalten. Dass es einen constanten Bestandtheil alter grober Silbermünzen ausmacht, wurde bereits S. 730 erwähnt.

Gewinnung.

Gewinnung. Die Gewinnung des Goldes ist, insofern sie sich auf gediegenes, in Blättchen und Körnern vorkommendes Gold bezieht, eine rein mechanische Operation. Der goldhaltige Sand wird nämlich einem Schlämmprocess unterworfen oder „gewaschen". Die hierzu angewendeten Apparate sind verschieden. Der primitivste besteht in einer einfachen Schüssel von Holz oder Blech mit geneigtem Rande. Dieselbe wird mit dem goldführenden Sande gefüllt und unter fliessendem Wasser geschwenkt, wobei zugleich die gröberen Gesteine ausgelesen werden. Der leichtere Sand und Lehm wird weggespült und das Gold bleibt auf dem Boden der Schüssel zurück. Diese Methode fördert wenig, auch geht dabei viel Gold verloren. Andere, besser construirte Waschvorrichtungen sind die „Wiege", der „Long-tom" und die „Schleusse". Doch

kann auf diese nicht weiter eingegangen werden. Bei den complicirteren Waschvorrichtungen kommt auch Quecksilber in Anwendung, welches sich mit dem Golde amalgamirt. Das erhaltene Amalgam wird durch Pressen in ledernen Beuteln von dem überschüssigen Quecksilber befreit und hierauf mittelst Hitze zerlegt. — Das in Bleierzen gleichzeitig mit Silber vorkommende Gold wird mit jenem abgetrieben. Aus goldhaltigem Silber gewinnt man Gold durch den bereits beim Silber beschriebenen sogenannten Affinirungsprocess mittelst Auflösen in concentrirter heisser Schwefelsäure. Silber, welches mindestens $^1/_4$ Gold enthält, kann auch durch die sogenannte Quartation oder Quartscheidung von dem Golde getrennt werden. Zu diesem Zwecke wird es in heisser Salpetersäure (Scheidewasser) aufgelöst, wobei ebenfalls Gold zurückbleibt und Silber als salpetersaures Silber sich auflöst. Silberhaltiges Gold, d. h. Silber mit einem sehr vorwaltenden Goldgehalte wird in Königswasser gelöst, wobei das Silber als Chlorsilber zurückbleibt. Aus der Auflösung wird das Gold durch Eisenvitriol niedergeschlagen.

Bei sehr goldarmen Erzen, den goldhaltigen Arsenikabbränden und dergleichen hat man mit Erfolg versucht, das Gold durch Chlorwasser oder eine Mischung von Chlorkalk und Salzsäure auszuziehen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Gold ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Die künstliche Darstellung dieses Metalls war das Hauptziel der Alchemisten. Sie kannten schon das Knallgold und das Goldchlorid und im Anfange des achtzehnten Jahrhunderts wurde bereits der Goldpurpur zur Darstellung des rothen Glases angewendet.

Verbindungen des Goldes.

Es sind zwei Verbindungen des Goldes bekannt, nämlich ein Goldoxydul, Au_2O, und ein Goldoxyd, Au_2O_3. Im ersteren fungirt das Metall als einwerthiges und ist die Verbindung mehr elektropositiver, im letzteren fungirt es als dreiwerthiges Metall und die Verbindung ist mehr elektronegativer Natur.

Keines dieser Oxyde kann auf directem Wege dargestellt werden, beide sind für sich in der Hitze reducirbar.

Goldoxydul.

Goldoxydul: Au_2O, ist ein dunkelviolettes Pulver, welches durch Erhitzen reducirt wird; Salzsäure zerlegt es in metallisches Gold und Goldchlorid. Mit Säuren bildet es keine wohlcharakterisirten Salze. Nur einige Goldoxydul-Doppelsalze sind bekannt.

Es entsteht bei der Zersetzung des Goldchlorürs mit Kalilauge.

Goldoxyd.

Goldoxyd: $\overset{III}{Au_2}O_3$, auch Goldsäure genannt, ist ein braunes Pulver, welches in der Hitze und theilweise schon durch das Licht reducirt wird, ebenso durch viele andere reducirende Agentien. Mit Säuren verbindet es sich nur schwierig, leichter mit Basen. In letzteren Verbindungen spielt es die Rolle einer Säure. Man erhält es durch Er-

wärmen einer Goldchloridlösung mit Magnesia; hierbei entsteht ein brauner Niederschlag, welcher mit concentrirter Salpetersäure behandelt, Goldoxyd zurücklässt.

Goldhydroxyd.

Goldhydroxyd. Behandelt man den durch Magnesia erhaltenen Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure, so hinterbleibt Goldhydroxyd: $\overset{III}{Au}(OH)_3$, als ein gelbrothes Pulver. Goldoxyd und Goldhydroxyd lösen sich in Alkalien zu den sogenannten goldsauren Salzen oder Auraten auf; dieselben sind nach der Formel $MAuO_2$ oder $MO\overset{III}{Au}O$, worin M ein einwerthiges Metall bedeutet, zusammengesetzt und können auf eine hypothetische Goldsäure: $HO\overset{III}{Au}O$, zurückgeführt werden.

Aurate.

Kaliumaurat.

Goldsaures Kali. Kaliumaurat: $KO\overset{III}{Au}O + 3H_2O$, krystallisirt aus der Lösung von Goldoxyd in Kalilauge in hellgelben Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Die Lösungen reagiren alkalisch und es werden daraus durch mehrere Metallsalze unlösliche Aurate gefällt.

Haloidsalze des Goldes. Sie sind den Oxyden proportional zusammengesetzt. Die wichtigsten dieser Verbindungen sind:

Goldchlorür.

Goldchlorür: $\overset{I}{Au}Cl$; es entsteht beim vorsichtigen Erhitzen von Goldchlorid und stellt ein gelblichweisses, in Wasser unlösliches Pulver dar. Beim Glühen zerfällt es in seine Elemente. Mit Wasser gekocht, zersetzt es sich in Chlorid und Metall.

Goldchlorid.

Goldchlorid: $\overset{III}{Au}Cl_3$. Diese Chlorverbindung ist in der gewöhnlichen, durch Auflösen des Metalls in Königswasser erhaltenen Goldlösung enthalten. Es ist eine zerfliessliche, gelbbraune Masse, die in Wasser mit charakteristischer gelbrother Farbe und auch in Alkohol und Aether löslich ist. Wird die Auflösung des Goldes in Königswasser langsam verdunstet, so erhält man lange, gelbe, nadelförmige Krystalle, $AuCl_3, HCl + 3H_2O$, eine Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoffsäure.

Die Auflösung des Goldchlorids färbt die Haut dunkelpurpurfarben, indem das Gold daraus reducirt wird. Durch die meisten reducirenden Agentien wird gleichfalls Gold aus dieser Lösung als braunes Pulver, welches unter dem Polirstahle Metallglanz annimmt, gefällt: so durch Phosphor, phosphorige, schweflige und salpetrige Säure, Eisen, Kupfer und andere Metalle, Eisenvitriol und organische Substanzen. Auf der Reduction des Goldes aus seinen Auflösungen durch Eisenvitriol beruht die Darstellung chemisch reinen Goldes aus kupferhaltigem. Man löst das käufliche Gold in Königswasser auf, dampft ab, nimmt in Wasser auf und setzt Eisenvitriollösung zu, wodurch alles Gold als braunes Pulver gefällt wird. Mit den meisten übrigen Chlormetallen bildet das Goldchlorid Doppelsalze, die löslich, von gelber Farbe und krystallisirbar sind.

Goldchlorid bildet sich bei Einwirkung des Chlorgases auf Gold, und beim Auflösen des Metalls in Königswasser:

$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + 2H_2O + NO.$$

Letztere Darstellungsweise ist die gewöhnliche.

Auch ein Goldjodür, AuJ, und Goldjodid, AuJ_3, sowie das entsprechende Bromür und Bromid sind dargestellt.

Von den übrigen Verbindungen des Goldes sind noch besonders zu erwähnen:

Schwefelgold.

Schwefelgold: Au_2S_3, ein in Schwefelkalium leicht lösliches schweres Pulver, welches durch Zersetzung von Goldchlorid mit Schwefelwasserstoff erhalten wird. Es verhält sich wie eine Sulfosäure. Die Verbindung ist leicht zersetzbar und kann deshalb durch Zusammenschmelzen von Gold und Schwefel nicht erhalten werden. Ob ihm die obige Formel zukomme, ist nicht sicher ermittelt. Schmilzt man Gold mit Mehrfach-Schwefelkalium, so entsteht Schwefelgold-Schwefelkalium, welches von Wasser gelöst wird.

Tellurgold.

Tellurgold: Au_2Te_3, findet sich in Verbindung mit Tellursilber im Mineralreiche als Sylvanit oder Schrifterz, welches der Formel $AgTe_2$, $AuTe_2$ entsprechend zusammengesetzt ist, und hauptsächlich in Siebenbürgen vorkommt. Tellurgold enthaltende Mineralien sind ferner das Weisstellurerz, welches Gold, Silber, Kupfer, Blei, Antimon und Tellur, ferner das Blättertellur, welches dieselben Bestandtheile und daneben noch Schwefel enthält. Der Gehalt an diesen Bestandtheilen unterliegt grossen Schwankungen bei beiden Erzen und kann deshalb nicht stöchiometrisch formulirt werden.

Knallgold.

Knallgold stellt ein olivengrünes Pulver dar, welches man durch Einwirkung von Ammoniak auf Goldchlorid oder Goldoxyd erhält. Es explodirt durch Stoss, Reibung oder Erhitzen mit grosser Gewalt. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Nach Einigen wäre es eine Verbindung von Goldoxyd und Ammoniak und wird ihm die Formel $Au_2O_3, (H_3N)_4$ beigelegt, nach Anderen enthält es Stickstoffgold.

Goldpurpur.

Goldpurpur. Man versteht unter dieser Bezeichnung ein Gold, Zinn und Sauerstoff enthaltendes Präparat, welches in der Porcellan- und Glasmalerei zur Erzeugung rother Farben und zur Darstellung des schönen Rubinglases Anwendung findet. Ueber die Constitution dieses Körpers ist man trotz wiederholter Untersuchungen noch nicht ins Klare gekommen. Er wird auf verschiedene Weise dargestellt, meist aber durch Fällung einer Goldchloridlösung mittelst eines Gemisches von Zinnchlorür und Zinnchlorid, oder durch Behandlung einer Legirung von Gold, Zinn und Silber mit Salpetersäure. Getrocknet bildet der Goldpurpur ein braunes Pulver, welches beim Reiben Goldglanz annimmt,

woraus man schliesst, dass er metallisches Gold enthalte; frisch gefällt erscheint er dunkelpurpurroth bis violett.

Legirungen des Goldes.

Das Gold legirt sich mit den meisten Metallen sehr leicht und bildet namentlich auch mit Quecksilber bei directer Einwirkung Amalgame. Die praktisch wichtigsten Legirungen des Goldes sind aber die mit Silber und Kupfer.

Das Gold findet nämlich in reinem Zustande keine Verwendung zur Anfertigung von Geräthen, Münzen, Schmucksachen u. dergl. und zwar aus demselben Grunde wie das Silber: es ist nämlich zu weich und würde sich sehr bald abnutzen. Das verarbeitete Gold ist daher meist mit Kupfer oder Silber, oder auch wohl mit beiden Metallen legirt, wodurch es eine grössere Härte gewinnt und gleichzeitig leichter schmelzbar wird. Auch hier ist der Gehalt des verarbeiteten Goldes gesetzlich geregelt, namentlich gilt dies von den Goldmünzen.

Der Feingehalt des legirten Goldes wurde früher, bei Schmuckgegenständen heute noch, in Karaten ausgedrückt. Eine Mark wird in 24 gleiche Theile, Karate, getheilt und dann angegeben, wie viel Karate Gold in einer solchen enthalten sind. 18 karätiges Gold ist somit solches, welches auf 24 Gewichtstheile 18 Gewthle. Gold und 6 Gewthle. des anderen Metalles enthält. Bei den Goldmünzen wird gegenwärtig der Feingehalt in Tausendsteln ausgedrückt; die deutschen Goldmünzen haben einen Feingehalt von 900.

Eine Legirung mit Kupfer ertheilt dem Golde eine hochgelbe bis rothe, eine solche mit Silber eine blassgelbe bis grünlichweisse Färbung; der gleichzeitige Zusatz beider Metalle verändert die Farbe weniger. Die erste Legirung nennt man die rothe, die zweite die weisse, die dritte die gemischte Karatirung.

Blattgold.

Ausser zu Münzen u. dergl. findet das Gold auch als sogenanntes Blattgold Anwendung. Blattgold ist zu ausserordentlich feinen Folien ausgeschlagenes Gold; man verwendet dazu beinahe chemisch reines, nur sehr wenig legirtes Gold. Das sogenannte unächte Blattgold ist eine zu dünnen Blättern ausgeschlagene Legirung von Zink und Kupfer.

Vergoldung.

Vergoldung. Die Methoden zur Vergoldung unedler Metalle sind ähnliche, wie jene der Versilberung. Nämlich:

1. Vergoldung durch Blattgold. 2. Feuervergoldung, durch Auftragen von Goldamalgam und Erhitzen. 3. Kalte Vergoldung, durch Einreiben von feinvertheiltem Gold oder Niederschlagen des Goldes aus seinen Lösungen auf den zu vergoldenden Gegenstand. Zur Vergoldung von Stahl dient eine Lösung von Goldchlorid in Aether, in welche der Stahl eingetaucht wird. 4. Galvanische Vergoldung. Als Vergoldungsflüssigkeit benutzt man eine Lösung von Goldchlorid in Cyankaliumlösung.

Zur Vergoldung von Glas verwendet man eine mit Natronlauge versetzte ıflösung von Goldchlorid-Chlornatrium, die man in das zu vergoldende Glasfäss, in welchem sich eine Mischung von Alkohol und Aether befindet, giesst.

Platin.

mb. Pt. Atomgewicht = 194,4. Volumgewicht 21,5. Zwei- und vierwerthig.

Eigenschaften.

Das Platin kann in vier verschiedenen Zuständen erhalten werden: sschweisst, geschmolzen, als sogenannter Platinmohr und als latinschwamm. — Die Eigenschaften des compacten Platins nd folgende:

a. des compacten Platins.

Dasselbe hat eine weisse, etwas ins Bläuliche ziehende Farbe, vollımmenen Metallglanz und im geschweissten Zustande eine bedeutende irte; im geschmolzenen Zustande aber ist es weisser und weicher, etwa enso als das reine Kupfer. Es ist in hohem Grade geschmeidig, immerbar, schweissbar und lässt sich zu sehr dünnen Drähten ausehen. Eine nur sehr geringe Verunreinigung mit anderen Metallen einträchtigt seine Geschmeidigkeit aber bedeutend, so dass das käufhe, gewöhnlich iridiumhaltige Platin viel spröder ist, als vollkommen ines.

Das Platin gehört zu den strengflüssigsten Metallen; es schmilzt cht in der Hitze des Schmiedeessenfeuers, eine Eigenschaft, die es als aterial für Tiegel zu chemischem Gebrauche so ausserordentlich werthll macht. Es schmilzt aber in einem Kalktiegel mit Leichtigkeit in r Flamme des Knallgasgebläses oder über der Deville'schen Gebläsempe, in welcher Leuchtgas durch Sauerstoff verbrannt wird (vergl. 77); über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich. In der 'eissglühhitze, bei der es noch lange nicht schmilzt, lassen sich zwei atindrähte zusammenschweissen. Das geschmolzene Platin zeigt im agenblicke des Erstarrens die bereits beim Silber erwähnte Erscheinung s Spratzens. Eine eigenthümliche Beziehung zeigt es auch zum 'asserstoff, insofern es nämlich im rothglühenden Zustande für dieses s leicht durchdringlich ist, während es andere Gase, wie z. B. Saueroff, nicht hindurchgehen lässt.

An der Luft verändert es sich nicht und hat überhaupt eine sehr ringe Verwandtschaft zum Sauerstoff. Auch in der stärksten Hitze ydirt es sich an der Luft nicht, vermag auch das Wasser in keiner 'eise zu zersetzen und wird weder von Salzsäure, noch von Salpeterure, noch von Schwefelsäure oder Fluorwasserstoffsäure im Geringsten ıgegriffen. Dies ist ein weiterer Grund für den hohen Werth von Platinfässen für die praktische Chemie. Deshalb dampft man z. B. die glische Schwefelsäure in Platinkesseln ein, verwendet solche Kessel bei r Scheidung des Silbers in Münzscheidereien u. s. w. — Von Königsasser wird es leicht und vollständig aufgelöst.

Von geschmolzenem Kalium-, Natrium- und Lithiumhydroxyd, sowie von Chlorlithium wird das Platin ziemlich stark angegriffen, noch mehr von einem Gemenge von Salpeter und Kaliumhydroxyd. Auch eine Mischung von Kieselerde und Kohle greift Platingefässe stark an, indem sich dabei sprödes Kieselplatin bildet. Das in Kohlentiegeln geschmolzene Platin nimmt aus diesen Kohlenstoff und Silicium auf und wird daher spröde. Es ist dies wegen der Vorsicht beim Gebrauche der Platintiegel wichtig zu wissen und darf man aus diesem Grunde Platintiegel nicht zwischen Kohlen erhitzen.

b. des fein vertheilten Platins. Platinmohr.

Mit dem Namen Platinmohr bezeichnet man Platin im Zustande ausserordentlich feiner Vertheilung, wie man es durch Reduction gewisser Verbindungen desselben auf nassem Wege erhält. Der Platinmohr ist ein kohlschwarzes schweres Pulver, welches stark abfärbt und durch Druck weisse Farbe und Metallglanz annimmt. Es giebt verschiedene Methoden seiner Darstellung. Eine der am häufigsten angewendeten besteht darin, eine Lösung von Platinchlorür in Kalilauge mit Alkohol zu vermischen. Auch durch Reduction von Platinchlorid mittelst Zinks, metallischen Eisens oder mittelst Zuckers und kohlensauren Natrons wird es nicht selten dargestellt.

Platinschwamm.

In der Form von Platinschwamm stellt das Platin eine graue, schwammige, zusammendrückbare Masse dar, welche in Weissglühhitze und bei starkem Drucke sich zu einer compacten Masse zusammenschweissen lässt und unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Man erhält es in dieser Form durch Glühen von Ammoniumplatinchlorid.

Das Platin im feinvertheilten Zustande, als Platinmohr und als Platinschwamm, besitzt ein beträchtliches Absorptionsvermögen für Gase, namentlich für Sauerstoff. 1 Volumen Platinmohr kann mehrere hundert Volumina Sauerstoff in seinen Poren verdichten. Diese Absorption scheint aber zugleich von einer wenigstens theilweisen Verwandlung in die active Modification desselben begleitet zu sein. Denn das feinzertheilte Platin besitzt die Fähigkeit, Oxydationswirkungen der energischsten Art schon bei gewöhnlicher Temperatur hervorzurufen. So bewirkt es die Verbrennung des Wasserstoffs, des Knallgases, die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, des Ammoniaks zu Salpetersäure, des Weingeistes zu Essigsäure, dieses nicht selten unter Entflammung. Aber auch dem Platin im compacten Zustande, als Blech oder Draht, kommt, wenngleich nicht in so hohem Grade, diese Fähigkeit zu. So kann man z. B. Ammoniak, welches sich in einer Flasche, den Boden derselben gerade bedeckend, befindet, dadurch sehr rasch in salpetrigsaures Ammonium verwandeln, dass man in die Flasche einen, zu einer Spirale aufgewickelten dicken erhitzten Platindraht wiederholt einführt; ebenso kann man Aether auf diese Weise nicht allein allmählich oxydiren, sondern auch nachweisen, dass in diesem Falle der Sauerstoff der in der Flasche enthaltenen Luft wirklich activ wird, denn es wird dann bei Gegenwart von Wasser Wasserstoffsuperoxyd gebildet. Giebt

ı auf den Boden der Flasche etwas Wasser und Aether, führt wieder-
; die glühende Platinspirale ein und schüttelt, so nimmt alsbald das
sser die Fähigkeit an, Jodkaliumstärke zu bläuen. Auf der gleichen
ache beruht das Phänomen, welches die Davy'sche Glühlampe
bietet.

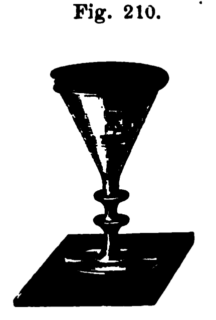
Davy's Glühlampe.

Bringt man in der Fig. 209 versinnlichten Weise über dem Drahte
n gewöhnlichen, mit einem Gemenge von Alkohol und Aether ge-
sten Weingeistlampe, eine Spirale von sehr dünnem Platindraht an,
det hierauf die Lampe an und löscht sie, wenn die Spirale glüht, rasch
, so fährt letztere fort zu glühen, indem sich dabei das aufsteigende
ienge von Alkohol und Aether fortwährend oxydirt und zwar unter
r Wärmeentwickelung, die hinreicht, um das Platin glühend zu
lten. Man kann diesen Versuch auch in der Fig. 210 versinn-
ten Weise modificiren. Am Boden des Kelchglases befindet sich
s Aether. Die an einer Pappscheibe befestigte Platinspirale wird zum Rothglühen erhitzt und dann mittelst der Pappscheibe, die nicht luftdicht schliessen darf, auf das Glas aufgesetzt. Die Spirale fährt fort zu glühen.

Fig. 209.



Fig. 210.



Wenn man eine dünne Platinspirale über dem Brenner einer einfachen Bunsen'schen Gaslampe aufhängt und diese an-
let, so geräth die Platinspirale natürlich alsbald ins Glühen. Dreht
nun den Gashahn rasch ab, so dass die Flamme erlischt und öffnet
wieder, so versetzt das ausströmende Leuchtgas die Spirale sofort
ler ins Glühen, welches andauert. Ebenso fährt ein dünnes Platinblech,
hes in der Gasflamme zum lebhaften Glühen gebracht wurde, fort zu
en, wenn man, so lange das Blech noch heiss ist, Leuchtgas darauf
men lässt.

Alle diese Erscheinungen zeigen, dass der Grund der energisch
lirenden Wirkungen des Platins, wobei es selbst keine Ver-
erung erleidet, nicht allein in der sauerstoffabsorbirenden Kraft
elben im feinvertheilten Zustande liegen könne, da auch dichtes
in ähnliche Wirkungen ausübt, und überdies die Annahme einer
sen Verdichtung des Sauerstoffs nicht hinreichen dürfte, um daraus
e so sehr gesteigerten Affinitäten völlig befriedigend zu erklären.
wichtigen Beobachtungen, welche über die Bildungsweisen des Ozons
acht wurden, machen es sehr wahrscheinlich, dass das Platin in der
t die Fähigkeit besitze, den gewöhnlichen Sauerstoff in Ozon zu ver-
deln; sie ergeben aber ferner noch, dass es als Platinmohr mit

anderen Körpern die Eigenschaft theilt, bereits vorhandenen activen Sauerstoff in seiner Wirkung zu steigern.

Man hat früher diese merkwürdigen Wirkungen des Platins, bei welchen es selbst nicht verändert wird, als durch seine blosse Gegenwart hervorgerufen, angesehen und sie zu den katalytischen oder Contacterscheinungen gerechnet. Was nun seine oxydirenden Wirkungen anbetrifft, so ist durch die Entdeckung einer allotropischen Modification des Sauerstoffs und das Studium seiner Bildungsweisen der Schleier etwas gelüftet. Noch zu erklären bleibt aber eine andere Wirkung des Platins, nämlich die, bei höherer Temperatur die Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd und Wasserstoff zu vermitteln. Platinmohr und Platinschwamm verlieren mit der Zeit ihre Wirksamkeit, sie können sie aber, ersterer durch Reinigung mit Salpetersäure und letzterer durch Ausglühen, wieder erlangen.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Platin gehört zu den sehr seltenen Metallen. Es findet sich in der Natur nur gediegen, aber gewöhnlich nicht rein, sondern mit Palladium, Iridium, Ruthenium, Rhodium und Osmium, welche Metalle stete Begleiter des Platins sind und daher auch Platinerzmetalle genannt werden, zuweilen auch mit Eisen und Kupfer gemengt oder legirt vor. Es stellt meist kleine stahlgraue, metallglänzende Körner dar, ist aber auch schon in Stücken von der Grösse eines Taubeneies und darüber, und in Stufen mit einem Gewichte von 12 bis 20 Pfund aufgefunden worden. Die Hauptplatinlager sind in Russland am Ural, in Nord- und Südamerika (Californien und namentlich Brasilien), ferner auf Borneo und Domingo. In den Platinsandlagern findet es sich gewöhnlich auch noch von Gold, Silber und anderen Mineralien, wie Chromeisen, Titaneisen, begleitet.

Der Goldsand der Flüsse ist ebenfalls meist platinhaltig; auch alles nicht aus Scheidereien stammende Silber (s. S. 730) ist platinhaltig, so dass also das Platin, obgleich spärlich vorkommend, ein sehr weit verbreitetes Metall ist. Der Gehalt der Platinerze an Platin schwankt zwischen 73 bis 86 Proc.

Gewinnung.

Gewinnung. Man konnte das Platin bis vor Kurzem nur auf nassem Wege von den dasselbe begleitenden Metallen trennen. Die auf mechanischem Wege möglichst gereinigten Erze werden nämlich mit Königswasser behandelt, wobei ein grosser Theil der fremden Metalle ungelöst zurückbleibt, während das Platin in Lösung geht. Die gesättigte Platinlösung wird mit einer concentrirten Salmiaklösung vermischt, wodurch der grösste Theil des Platins als Ammoniumplatinchlorid gefällt wird. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag hinterlässt geglüht das Platin als Platinschwamm. Der Platinschwamm wird unter Wasser fein zerrieben, unter einer starken Presse zu einem Kuchen zusammengepresst und dieser, bis zur Weissgluth erhitzt, durch Hämmern zu compactem Platin zusammengeschweisst. Dies ist das alte von

Wollaston herrührende Verfahren, welches, abgesehen von einigen Modificationen, noch heute eingehalten wird. Die wesentlichste Abänderung ist die, dass man den Platinschwamm nicht mehr durch Schweissen, sondern durch Schmelzen im Kalktiegel mittelst des Knallgasgebläses (s. S. 77, Fig. 43) zu compactem Platin vereinigt. Man kann jetzt durch Schmelzen Platinbarren von 200 bis 300 kg Gewicht herstellen, und die Platingefässe können durch Formenguss erhalten werden. H. St. Claire-Déville und Debray haben auch Methoden zur Ausbringung des Platins auf trockenem Wege erdacht. Dieselben sind aber etwas umständlich und liefern kein so reines Platin wie die Wollaston'sche, weshalb sie bis jetzt eine ausgedehntere Anwendung nicht gefunden haben.

Anwendung. Das Platin ist ein für den Chemiker unentbehrliches Metall. Es wird für chemische Zwecke in der Form von Blechen, Drähten, Schmelztiegeln, Retorten, Schalen, Löffeln, Spateln u. s. w. gebraucht und konnte in seiner Anwendung vermöge seiner Strengflüssigkeit, seiner Festigkeit und seiner Fähigkeit, den Angriffen der stärksten einfachen Säuren Widerstand zu leisten, bisher durch kein anderes Metall ersetzt werden. Seines Werthes als edlen Metalles halber wurden in Russland auch Münzen daraus geprägt; doch wurden diese ausserhalb Russlands vom Verkehr nicht aufgenommen und die Prägung wurde, wie es scheint, bald wieder eingestellt. In der Form von Platinschwamm ist es bekanntlich der wesentlichste Bestandtheil der Döbereiner'schen Feuerzeuge (s. S. 75, Fig. 40); in der von Platinmohr hat es in der Schnellessigfabrikation Anwendung gefunden. Sein Preis liegt zwischen dem des Goldes und Silbers.

Anwendung.

Geschichtliches. Das Platin ist erst seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt. Um diese Zeit wurde es in dem goldhaltigen Sande mehrerer Flüsse Südamerikas gefunden und wegen seines silberhaltigen Aussehens Platina, von dem spanischen *plata*, Silber genannt. Word brachte es 1741 nach Europa und der spanische Gelehrte Don Antonio de Ulloa erwähnt es in einem 1748 erschienenen Werke als eines unbearbeiteten metallischen Steines, welcher sogar verhindere, dass man die Golderze nützen könne, wenn er sich darin in zu grosser Menge vorfinde. Als eigenthümliches Metall und zwar als Halbmetall beschrieb es zuerst Watson in den Philosophical Transactions für 1750; eine genauere chemische Untersuchung lieferte zunächst Scheffer, die in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1752 erschien und worin es zu den Edelmetallen gerechnet wurde. Um das nähere Studium desselben und seiner Verbindungen haben sich dann vorzugsweise Tennant, Wollaston, Berzelius und Döbereiner verdient gemacht. Die Verdienste, welche sich H. St. Cl.-Deville und Debray durch ihre Apparate zum Schmelzen des Platins im Grossen erworben haben, gehören unserer Zeit an und sind in lebhaftester Erinnerung.

Geschichtliches.

Verbindungen des Platins.

Es sind zwei Oxyde des Platins bekannt: ein Oxydul und ein Oxyd. Ersteres verhält sich mehr basisch, letzteres mehr elektronegativ. Keins von beiden kann aber auf directem Wege erhalten werden. Sie sind ebenso wie ihre Verbindungen in der Hitze und durch reducirende Agentien leicht zersetzbar.

Platinoxydul.

Platinoxydul: $\overset{II}{Pt}O$. Es ist ein graues bis dunkelviolettes Pulver. Sein Hydroxyd, $\overset{II}{Pt}(OH)_2$, ist schwarz und in concentrirter Kalilauge mit brauner Farbe löslich. Seine Oxysalze sind noch wenig studirt; beim Glühen werden sie in metallisches Platin verwandelt.

Es wird erhalten, indem man Platinchlorür mit Kalilauge in der Wärme zersetzt.

Platinoxyd.

Platinoxyd: $\overset{IV}{Pt}O_2$. Es ist ein schwarzes Pulver. Das Platinhydroxyd: $\overset{IV}{Pt}(OH)_4$, ist rostfarben und dem Eisenhydroxyd ähnlich, mit Säuren bildet es die Platinoxydsalze. Dieselben sind gelb oder braun, röthen Lackmus, schmecken schrumpfend und lassen beim Glühen metallisches Platin zurück. Durch reducirende Agentien wird aus ihren Auflösungen metallisches Platin in Gestalt eines schwarzen Pulvers gefällt. Schwefelwasserstoff fällt aus ihnen schwarzes Schwefelplatin.

Das Platinoxyd stellt man durch gelindes Erhitzen seines Hydroxydes her. Dieses aber wird erhalten, indem man Platinchloridlösung durch kohlensaures Natron zersetzt, wodurch Platinoxyd-Natron entsteht, welches mit Essigsäure versetzt, braunes Platinhydroxyd abscheidet. Die Platinoxydsalze werden durch Zersetzung des Platinchlorids durch gewisse Salze der betreffenden Säuren vermöge der doppelten Affinität erhalten.

Die Verbindungen des Platins mit Sauerstoff bieten wenig praktisches Interesse dar und sind auch noch wenig studirt. Die Veränderung, welche Platingefässe beim Schmelzen von kaustischen Alkalien darin erleiden, rührt von einer oberflächlichen Bildung von Oxyd her.

Die Verbindungen des Platins mit Chlor sind den Oxyden proportional zusammengesetzt, nämlich:

Platinchlorür.

Platinchlorür: $\overset{II}{P}Cl_2$. Es ist ein dunkelgraugrünes, in Wasser unlösliches und in Salzsäure lösliches Pulver. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Chlorgas und Platin; wird es in Kali gelöst und die Lösung mit Alkohol vermischt, so scheidet sich Platinmohr ab. Durch Behandlung mit Königswasser wird es in Platinchlorid verwandelt. Mit Kohlenoxyd verbindet es sich direct in drei Verhältnissen:

$CO, PtCl_2$, goldgelbe, bei 195° schmelzende, bei 250° sublimirende Nadeln.

$2\,CO, PtCl_2$, blassgelbe, bei 142° schmelzende Nadeln.

$3\,CO, Pt_2Cl_4$, fester orangegelber, bei 130° schmelzender, bei 250° in $CO, PtCl_2$ übergehender Körper.

Diese Verbindungen können als Monocarbonylplatinchlorür, Dicarbonylplatinchlorür und Sesquicarbonylplatinchlorür bezeichnet werden.

Man erhält Platinchlorür durch vorsichtiges Erhitzen des Chlorides.

Platinchlorid.

Platinchlorid: $\overset{IV}{Pt}Cl_4$. Es bildet eine zerfliessliche, dunkelrothbraune Masse, welche sich in Wasser mit schön rothgelber Farbe löst. Die Lösung röthet Lackmus, schmeckt adstringirend und färbt die Haut braunschwarz. Auch in Alkohol und Aether ist es löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen verwandelt es sich in Platinchlorür, stärker erhitzt zerfällt es in Chlor und Platin. Mit Chlorwasserstoff vereinigt es sich zur Verbindung $PtCl_4, 2\,HCl + 6\,H_2O$. Die braunrothen prismatischen Krystalle, welche man beim Verdunsten der Platinchloridlösung erhält, sind diese Verbindung. Man kann dieselbe als Platinchlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_6, auffassen und auf diese die nachher zu erwähnenden Platinchloriddoppelsalze beziehen. Dann müsste freilich das Platin darin als mit acht Werthen fungirend angesehen werden, was ein ungewöhnlicher Fall ist, der aber an den correspondirenden Verbindungen des Palladiums, Iridiums, Osmiums und Rutheniums, wie wir sehen werden, Analoga hat.

Man erhält Platinchlorid durch Auflösen von Platin in Königswasser und Abdampfen der Lösung zur Trockne. Die Auflösung des Platinchlorids dient in den Laboratorien zur Nachweisung und Bestimmung der Alkalimetalle, insbesondere der Kalium- und Ammoniumverbindungen.

Chlorplatindoppelsalze.

Chlorplatindoppelsalze. Platinchlorür und Platinchlorid vereinigen sich leicht mit anderen Chlormetallen, namentlich aber mit Chlorkalium, Chlorrubidium, Chlorcaesium, Chlornatrium und Chlorammonium zu Doppelsalzen, von denen die des Platinchlorids mit Chlorammonium, Chlorkalium und Chlornatrium eine besondere Erwähnung verdienen.

Kaliumplatinchlorid.

Kaliumplatinchlorid: $2\,KCl, PtCl_4$ oder $K_2\overset{VIII}{Pt}Cl_6$. Diese Verbindung fällt aus einer concentrirten Platinchloridauflösung auf Zusatz eines Kaliumsalzes in Gestalt eines schön citrongelben, schweren krystallinischen Pulvers nieder, welches unter dem Mikroskope sich als aus kleinen Octaëdern bestehend erweist. In Wasser ist es, wenngleich schwierig, löslich und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in pomeranzengelben Octaëdern. In Weingeist ist es unlöslich. Beim Erhitzen wird es zersetzt und hinterlässt ein Gemenge von Chlorkalium und metallischem Platin. Wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung bedient man sich des Platinchlorids zur Nachweisung des Kaliums. Wenn aber die Kaliumlösungen sehr verdünnt sind, so bewirkt Platinchlorid darin keinen Niederschlag, da eben das Kaliumplatinchlorid in vielem

Wasser löslich ist. Werden aber die mit Platinchlorid versetzten Kalisalzlösungen im Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, so bleibt alles Kali als Kaliumplatinchlorid ungelöst zurück. Diese Verhältnisse benutzt man zur quantitativen Bestimmung des Kalis.

Rubidium- u. Caesiumplatinchlorid.

Rubidium- und Caesiumplatinchlorid gleichen dem Kaliumplatinchlorid in allen Stücken; nur sind sie noch viel schwieriger löslich in Wasser als dieses.

Natriumplatinchlorid.

Natriumplatinchlorid: $2\,NaCl,\ PtCl_4 + 6\,H_2O$, ist in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen löslich. Aus einem Gemenge von Kali- und Natronsalzen fällt daher Platinchlorid nur das Kali. Dieses Verhalten benutzt man zur Unterscheidung und Trennung von Kali und Natron.

Ammoniumplatinchlorid.

Ammoniumplatinchlorid: $2\,H_4NCl,\ PtCl_4$ oder $(H_4N)_2\overset{VIII}{Pt}Cl_6$. Diese Verbindung wird aus Platinchloridlösungen durch Salmiak und andere Ammoniumsalze als schön gelber krystallinischer schwerer Niederschlag gefällt, der mit Ausnahme einer etwas helleren Farbe von dem Kaliumplatinchlorid durch seine äussere Beschaffenheit nicht zu unterscheiden ist. Wie letzteres krystallisirt auch das Ammoniumplatinchlorid in Octaëdern und ist in Wasser ziemlich löslich, unlöslich dagegen in Alkohol und Aether. Beim Glühen hinterlässt es Platin als sogenannten Platinschwamm. Es ist deshalb die Darstellung dieser Verbindung der Ausgangspunkt für die Darstellung des Platins auf nassem Wege.

Man benutzt das Verhalten der Ammoniumsalze gegen Platinchlorid zu ihrer Erkennung und quantitativen Bestimmung.

Platinbasen.

Platinbasen. Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür entstehen sehr merkwürdige Stickstoff, Wasserstoff und Platin enthaltende Verbindungen, die starke mehrsäurige Basen darstellen und namentlich in ihren Verbindungen mit Säuren die grösste Analogie mit den Ammoniumsalzen zeigen. Ueber ihre Constitution sind die Ansichten der Chemiker noch sehr getheilt. Die Zahl dieser Basen und der sich davon ableitenden Salze ist ziemlich beträchtlich; von den ersteren führen wir an:

Platosammoniumoxydhydrat: $Pt(H_3N)_2(OH)_2$
Platodiammoniumoxydhydrat: $Pt(H_3N)_4(OH)_2$
Platinammoniumoxydhydrat: $Pt(H_3N)_2(OH)_4$
Platindiammoniumoxydhydrat: $Pt(H_3N)_4(OH)_4$

Wird der Wasserstoff der Hydroxylatome durch eine äquivalente Anzahl elektronegativer sauerstoffhaltiger Radicale ersetzt, so entstehen die betreffenden Oxysalze dieser Platinbasen: z. B.:

Salpetersaures Platosammoniumoxyd: $Pt(H_3N)_2(ONO_2)_2$
Salpetersaures Platodiammoniumoxyd: $Pt(H_3N)_4(ONO_2)_2$
Salpetersaures Platinammoniumoxyd: $Pt(H_3N)_2(ONO_2)_4$
Salpetersaures Platindiammoniumoxyd: $Pt(H_3N)_4(ONO_2)_4$

Findet der Ersatz der Hydroxylatome durch die elektronegativen einfachen Radicale Chlor, Brom und Jod statt, so entstehen die betreffenden Haloidsalze dieser Platinbasen; z. B.:

Platosammoniumchlorid:	$Pt(H_3N)_2Cl_2$
Platodiammoniumchlorid:	$Pt(H_3N)_4Cl_2$
Platinammoniumchlorid:	$Pt(H_3N)_2Cl_4$
Platindiammoniumchlorid:	$Pt(H_3N)_4Cl_4$

Da in diesen Formeln keine genau definirte Vorstellung bezüglich der Function aller einzelnen Glieder ausgedrückt ist, so sind sie nur als empirische zu betrachten.

Die zweite dieser Verbindungen, das Platodiammoniumchlorid, auch Diplatosoammoniumchlorid genannt, erhält man, wenn man Platinchlorür längere Zeit mit kaustischem Ammoniak kocht. Aus der Lösung scheidet sich die Verbindung beim Verdunsten in blassgelben Krystallen ab. Digerirt man dieselbe mit Silberoxyd, so bildet sich das Platodiammoniumoxydhydrat: $Pt(H_3N)_4(OH)_2$, welches eine starke, dem Ammoniak höchst ähnliche Basis ist und sich in Wasser leicht löst. Mit Säuren bildet es wohlcharakterisirte, in ihrem Typus und Verhalten den Ammoniumsalzen gleichfalls ähnliche Salze.

Platin und Schwefel. Die Verbindungen des Platins mit Schwefel sind den Oxyden proportional zusammengesetzt, nämlich **Platinsulfür**, **PtS**, und **Platinsulfid**, PtS_2. Sie bieten kein besonderes Interesse dar.

Platinlegirungen.

Legirungen des Platins. Das Platin legirt sich mit den meisten Metallen sehr leicht. Die meisten dieser Legirungen sind leicht schmelzbar und man darf daher in den Platingefässen Metalle oder Verbindungen, woraus sich Metalle leicht reduciren können, nicht zum Glühen erhitzen. Eine Legirung von Platin und Rhodium ist sehr geschmeidig, höchst strengflüssig und wird von Königswasser nicht angegriffen; sie eignet sich daher sehr zur Anfertigung chemischer Geräthschaften.

Palladium.

Symb. Pd. Atomgewicht = 106,5. Volumgewicht 11,4. Zwei- und vierwerthig.

Eigenschaften.

Das Palladium ist ein dem Platin in Farbe und Geschmeidigkeit sehr ähnliches Metall. Wie dieses ist es sehr strengflüssig, doch unter den Platinmetallen das noch am leichtesten schmelzbare. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich unter Ausstossung grünlicher Dämpfe. Beim Erhitzen an der Luft läuft es stahlblau an.

In Bezug auf Oxydationsfähigkeit steht es dem Silber sehr nahe, doch ist es etwas leichter oxydirbar. Es löst sich in Salpetersäure, Jodwasserstoffsäure und in Königswasser auf. Auch von erhitzter Schwefelsäure wird es angegriffen.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das Palladium gegen Wasserstoff. In der Rothgluth lässt es Wasserstoffgas noch leichter hindurchgehen als Platin. Lässt man das zum Glühen erhitzte Metall im Wasserstoffgasstrome erkalten, so absorbirt es beträchtliche Mengen des Gases, ebenso aber auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn es mit Wasserstoff *in statu nascendi* in Berührung kommt. Bringt man ein Palladiumblech in die Flamme einer Spirituslampe, so beschlägt es sich mit Russ; es beruht diese Erscheinung darauf, dass Palladium den Kohlenwasserstoffen der Flamme Wasserstoff entzieht und daraus Kohle frei macht.

Palladiumschwamm absorbirt sein 686 faches Volumen Wasserstoffgas, aber weder Sauerstoff- noch Stickgas. Ein solcher beladener Palladiumschwamm wirkt wie Wasserstoff *in statu nascendi*. Wird ein Palladiumblech oder Palladiumdraht als negative Elektrode einer Batterie benutzt, mit welcher durch Schwefelsäure angesäuertes Wasser elektrolysirt wird, so zeigt sich gar keine Wasserstoffentwickelung, während sich am positiven Pole reichlich Sauerstoff entwickelt. Dabei erleidet das Palladium bedeutende Volumvergrösserung. So mit Wasserstoff beladenes Palladium giebt an das Vacuum kein Wasserstoffgas ab und zeigt überhaupt bei gewöhnlicher Temperatur keinerlei Spannung; wird es dagegen auf 100° erwärmt, so giebt es sein 300 faches Volumen Wasserstoff aus. Zuweilen jedoch wird es an der Luft von selbst heiss und verliert sein Wasserstoffgas durch Oxydation. Benutzt man solches mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech als positive Elektrode, so verliert es seinen Wasserstoff ebenfalls vollständig, indem sich Wasser bildet.

Das beträchtlichste Vermögen, Wasserstoff zu absorbiren, zeigt jenes Palladium, welches aus seiner Chloridlösung durch Elektrolyse in compacter Form abgeschieden wird. Dieses Palladium auf 100° im Wasserstoffgasstrome erhitzt, absorbirt sein 982 faches Volum Wasserstoffgas. Platin verhält sich gegen Wasserstoff ähnlich, doch ist sein Absorptionsvermögen für dieses Gas ein viel geringeres.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Palladium ist ein steter Begleiter des Platins in den Platinerzen. Auch in einem Golderze Brasiliens, dem Porpezit, kommt es vor. Derselbe enthält fast 10 Proc. Palladium. In Europa ist es bis jetzt nur bei Tilkerode im Harze mit Gold und Selenblei gefunden worden.

Gewinnung.

Gewinnung. Das in den Handel kommende Palladium wird grösstentheils aus dem oben genannten Golderze Brasiliens gewonnen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Palladium wurde 1803 von Wollaston im Platinerze entdeckt, später von H. St. Claire-Déville und Debray mit Bezug auf seine Schmelzbarkeit und Gewinnung näher studirt. Sein merkwürdiges Verhalten zu Wasserstoffgas hat uns Graham kennen gelehrt.

Verbindungen des Palladiums.

Die Verbindungen des Palladiums sind den Platinverbindungen sehr ähnlich. Seine Oxyde sind:

PdO = Palladiumoxydul,
PdO_2 = Palladiumoxyd.

Beide sind für sich durch Erhitzen reducirbar.

Palladiumoxydul.

Palladiumoxydul: $\overset{II}{Pd}O$, ist eine schwarze metallglänzende Masse, die sich mit Wasser zu einem Hydroxyd, $\overset{II}{Pd}(OH)_2$, mit Säuren zu den Palladiumoxydulsalzen verbindet. Sie sind braun oder roth gefärbt, ebenso ihre Auflösungen; aus letzteren wird das Palladium leicht reducirt. Das salpetersaure Palladiumoxydul, $\overset{II}{Pd}(NO_3)_2$, wird als Reagens auf Jodmetalle, aus welchen es schwarzes Palladiumjodür fällt, angewendet.

Palladiumoxyd.

Palladiumoxyd: $\overset{IV}{Pd}O_2$, ist ebenfalls schwarz, bildet mit Säuren keine bestimmten Salze und entwickelt mit Salzsäure Chlor.

Die Verbindungen des Palladiums mit Chlor sind den Oxyden proportional zusammengesetzt:

$PdCl_2$ = Palladiumchlorür,
$PdCl_4$ = Palladiumchlorid.

Palladiumchlorid.

Das Chlorid: $\overset{IV}{Pd}Cl_4$, erhält man durch Auflösen des Metalls in Königswasser, das Chlorür: $\overset{II}{Pd}Cl_2$, durch vorsichtiges Erhitzen des Chlorids; Chlorür und Chlorid vereinigen sich mit anderen Chlormetallen, namentlich mit Chloralkalimetallen, zu Doppelsalzen, die den correspondirenden Platinverbindungen analog sind (Kalium- und Ammonium-Palladiumchlorid).

Palladiumchlorür.

Palladiumchlorür ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Leuchtgas; mit Palladiumchlorür getränkte Leinwandstreifen in einen Luftraum gebracht, der nur geringe Mengen von Leuchtgas enthält, färben sich braun bis schwarz in Folge der Reduction des Chlorürs. Aehnlich wie Leuchtgas wirken Kohlenoxydgas, Grubengas, ölbildendes Gas und Wasserstoffgas.

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Palladiumchlorür entstehen den Platinbasen analoge basische Verbindungen: die Palladamine.

Palladiumhydrür.

Palladiumhydrür. Wasserstoffpalladium: Pd_2H (?). Unter diesen Bezeichnungen versteht man die hypothetische Verbindung des Palladiums mit verdichtetem Wasserstoff, einem höchst flüchtigen Metalle, demnach eine Legirung von Palladium mit Hydrogenium (nach Graham eben jenes höchst flüchtige Metall). In der That ist das Verhalten des mit Wasserstoff beladenen Palladiums das einer Legirung. Wasser-

stoffpalladium zeigt noch Farbe und Glanz des Palladiums, seine Zähigkeit ist wenig verringert, seine elektrische Leitungfähigkeit ist aber vermindert, ebenso seine Dichtigkeit, dagegen ist es deutlich magnetisch. Palladiumhydrür fällt aus Quecksilberchloridlösung Quecksilber und Quecksilberchlorür ohne Wasserstoffentwickelung, verbindet sich mit Chlor und Jod im Dunkeln, reducirt Eisenoxydsalze und führt Ferridcyankalium in Ferrocyankalium über. Die Legirungen des Palladiums mit Platin, Gold und Silber verhalten sich dem Wasserstoff gegenüber ähnlich wie das Palladium selbst.

Graham zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass das im Wasserstoffpalladium enthaltene „Hydrogenium" ein weisses magnetisches Metall von ziemlicher Zähigkeit, erheblichem elektrischem Leitungsvermögen und dem ungefähren Volumgewicht 0,733 sei, und nach dem chemischen Verhalten des Wasserstoffpalladiums wohl die active, dem Ozon vergleichbare Form des Wasserstoffs darstelle.

Iridium.

Symb. Ir. Atomgewicht = 192,5. Zwei- und vierwerthig. Volumgewicht 22,4.

Eigenschaften.

Das Iridium ist ein graues, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmendes Pulver oder eine zusammengesinterte Masse. Es ist sehr strengflüssig und kann nur mittelst des Deville'schen Gebläses, und auch da nur schwierig, geschmolzen werden. Geschmolzen ist es dem Platin ähnlich, jedoch spröde, rein weiss, dem polirten Stahle vergleichbar, bei Weissgluth lässt es sich etwas hämmern.

Das reine compacte Iridium ist in allen Säuren und selbst in Königswasser unlöslich, es oxydirt sich aber beim Glühen an der Luft, namentlich beim Schmelzen mit Kali und Salpeter. Mit Chlornatrium gemengt und in Chlorgas geglüht, verwandelt es sich in Chlorid.

Das Iridium ist stets Begleiter des Platins in den Platinerzen, findet sich ferner mit Osmium legirt, als Osmium-Iridium oder Newjanskit in zinnweissen, metallglänzenden Körnern, endlich als gediegenes, aber immer platinhaltiges Iridium in tesseralen Krystallen oder Körnern von dem specifischen Gewichte 23,4 bis 21,5. Platin und Iridium legiren sich leicht mit einander und das in den Handel gebrachte Platin ist meist iridiumhaltig. Die Platiniridiumlegirungen sind spröder wie Platin, aber bis zu 20 Proc. Iridiumgehalt noch hämmerbar und von grosser Widerstandsfähigkeit. Wegen letzterer Eigenschaft sollen nach dem Gutachten der Pariser Meter-Commission die dem Urmeter nachgebildeten Aichmaasse aus einer aus 90 Thln. Platin und 10 Thln. Iridium bestehenden Legirung hergestellt werden.

Das natürlich vorkommende, platinhaltige, unreine Iridinm ist der schwerste aller bekannten Körper.

Man gewinnt es aus den Platinrückständen. Es wurde 1803 von Tennant entdeckt.

Verbindungen des Iridiums.

Oxyde Chloride Iridium

Dieselben sind im Ganzen noch wenig studirt und bieten auch für den Zweck dieses Lehrbuchs kein Interesse dar.

Die Oxyde des Iridiums sind: IrO Iridiumoxydul, Ir_2O_3 Iridiumsesquioxyd, Ir_2O_3 und IrO_2 Iridiumoxyd.

Die Chlorverbindungen sind den Oxyden proportional zusammengesetzt. Die Lösungen seiner Verbindungen sind schwarzbraun oder dunkelpurpurroth.

Aus den Lösungen des Iridiumchlorids fällt Salmiak Ammoniumiridiumchlorid, $(H_4N)_2IrCl_6$, als dunkelrothen Niederschlag.

Ruthenium und Rhodium.

Symb. Ru und Rh. Atomgewicht: Ru = 103,5. Rh = 104,1. Volumgewicht von Ruthenium 11 bis 11,4, von Rhodium 12,1. Zwei- und vierwerthig.

Ruthenium

Das 1843 von Claus entdeckte **Ruthenium** ist dem Iridium sehr ähnlich, seine Verwandtschaft zum Sauerstoff ist aber bedeutender. Nach dem Osmium ist es das strengflüssigste Metall. Es hat zahlreiche Oxyde: $RuO, Ru_2O_3, RuO_2, RuO_3$ und endlich RuO_4, welche als Oxydul, Sesquioxyd, Oxyd, Rutheniumsäureanhydrid und Ueberrutheniumsäureanhydrid bezeichnet werden.

Ferner kennt man vom Ruthenium ein Dichlorid: $RuCl_2$, ein Trichlorid: $RuCl_3$, und ein Tetrachlorid: $RuCl_4$. Letzteres bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle gleichfalls Doppelsalze, z. B. K_2RuCl_6.

Das Ruthenium kommt in den Platinerzen vor.

Rhodium

Rhodium, 1804 von Wollaston entdeckt, ist dem Platin in vielen Beziehungen ähnlich, ist aber strengflüssiger als dieses, etwas weniger weiss als Silber, aber vollkommen metallglänzend und ebenso dehnbar und hämmerbar wie dieses. In Säuren und Königswasser ist es unlöslich, oxydirt sich aber beim Erhitzen an der Luft.

Seine Verbindungen bieten kein besonderes Interesse dar. Es giebt vier Oxyde: ein Oxydul, RhO, ein Sesquioxyd, Rh_2O_3, ein Oxyd, RhO_2, und eine Rhodiumsäure, deren Anhydrid die Formel RhO_3 beigelegt wird. Mit Chlor bildet es ein Chlorür, $RhCl_2$, und ein Chlorid, $RhCl_3$.

Eine Legirung des Platins mit Rhodium, von letzterem etwa 30 Proc., wurde zur Anfertigung von chemischen Gefässen empfohlen.

Osmium.

Symb. Os. Atomgewicht = 198,5. Volumgewicht = 22,4.

igenschaften.

Das Osmium stellt eine bläulichweisse, metallisch glänzende poröse oder eine dichte eisenschwarze Masse dar, welche Glas ritzt. Es ist bis jetzt nicht gelungen, es zu schmelzen, da es bei sehr hoher Temperatur, bevor es noch schmilzt, sich verflüchtigt. Die Temperatur, bei welcher es sich verflüchtigt, ist etwa die, bei der das Platin verdampft. An der Luft erhitzt, verbrennt es schon in schwacher Glühhitze zu Osmiumsäureanhydrid, welche sich leicht verflüchtigt und einen sehr stechenden, an Chlor erinnernden Geruch besitzt. Von Salpetersäure sowie von Königswasser wird das Osmium zu Osmiumsäureanhydrid oxydirt.

Es ist ein steter Begleiter des Platins, kommt namentlich auch als Osmium-Iridium vor, wird aus diesem und den Platinrückständen gewonnen und wurde 1803 von Tennant entdeckt.

Von den Verbindungen des Osmiums sind zunächst die mit Sauerstoff erwähnenswerth: Osmiumoxydul, OsO, Osmiumoxyd, OsO_2, osmige Säure, OsO_3, und Osmiumsäure, OsO_4, wovon aber die vorletzte besser als Osmiumsäure, die letzte als Ueberosmiumsäure zu bezeichnen wäre. Beide sind nur als Anhydride bekannt. Die wichtigste Verbindung davon ist:

Osmiumtetroxyd. Osmiumsäureanhydrid, OsO_4, durch Verbrennen des Metalles im Sauerstoffgase oder durch Auflösen desselben in Königswasser und Verdunsten der Lösung dargestellt, bildet es farblose, glänzende Nadeln, die schon unter 100^0 schmelzen und wenig darüber erhitzt, sich verflüchtigen. Es besitzt im dampfförmigen Zustande einen durchdringenden, chlorähnlichen Geruch und greift die Respirationsorgane, sowie die Augen heftig an. In Wasser ist es löslich, aus seiner Auflösung fällt metallisches Osmium bei Einwirkung der meisten reducirenden Agentien nieder. Es findet gegenwärtig als Reagens in der mikroskopischen Histologie und Bacterienkunde zur Schwärzung der Präparate vielfache Anwendung.

In dem Osmiumsäureanhydrid fungirt das Osmium als ein achtwerthiges Element. Es ist weder ein Hydrat, noch sind Salze desselben bekannt. Das, was man gewöhnlich als **osmiumsaures Kali**: $K_2OsO_4 + 2H_2O$, bezeichnet, ist nicht ein Salz der Osmiumsäure, sondern der osmigen Säure, deren Hydrat zwar gleichfalls noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen ist, welches aber nach Analogie seines Salzes durch H_2OsO_4 zu formuliren wäre und aus der osmigen Säure durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser entstanden gedacht werden müsste:

$$OsO_3 + H_2O = H_2OsO_4.$$

In beiden fungirt das Osmium als ein sechswerthiges Element:

$$\overset{VI}{Os}O_3 \text{ und } (HO)_2\overset{VI}{Os}O_2.$$

Das sogenannte osmiumsaure Kali, $(KO)_2\overset{vi}{Os}O_2$, erhält man, wenn ie Lösung von Osmiumtetroxyd mit etwas Alkohol oder salpetrigsaurem li, welch beide hier als Reductionsmittel wirken, versetzt wird. Es det violette in Wasser lösliche Octaëder.

Das Osmium bildet ferner mit Chlor dem Oxydul und Oxyd propornale Verbindungen, nämlich Osmiumchlorür, $OsCl_2$, und Osmiumlorid, $OsCl_4$. Letzteres bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle ichfalls Doppelsalze, in denen es als mit acht Werthen fungirend ansehen werden kann. Solche Verbindungen sind: Kaliumosmiumlorid, $K_2\overset{viii}{Os}Cl_6$, Natriumosmiumchlorid, $Na_2\overset{viii}{Os}Cl_6 + 2H_2O$.



ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

Die mit fetter Schrift gedruckten Artikel sind in medicinisch-pharmaceutischer oder hygienischer Hinsicht besonders wichtig.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

I.

J.

K.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

Berichtigungen.

Seite 63 Zeile 3 von oben lies 23 statt 46, 40 statt 62, 1 statt 2.
„ 403 „ 4 „ unten „ Schwefel statt Sauerstoff.
„ 419 „ 4 „ „ „ Siliciumbromid statt Siliciumbromjodid.
„ 460 „ 8 „ „ „ obsolete statt absolute.
„ 489 „ 4 „ „ „ $K\,O\,\overset{V}{N}\,O_2$ statt $K\,\overset{V}{O}\,N\,O_2$.
„ 510 „ 12 „ „ „ Na_2 statt N_2.
„ 549 „ 20 „ „ „ Pharmakolith statt Pharmokolith.
„ 603 „ 8 „ „ „ $\begin{matrix}\overset{III}{Jn}\,O_3\\ H_4\,N\,O\end{matrix}(\overset{VI}{S}\,O_2)_2$ statt $\overset{III}{Jn}\,O_3\,(S\,O_2)_2$.
„ 682 „ 4 „ „ „ $Zr\,O_2$ statt $Zn\,O_2$.
„ 725 „ 11 „ „ „ $\begin{matrix}\overset{I}{Ag}\,O\\ \overset{I}{Ag}\,O\end{matrix}\overset{IV}{C}O$ statt $\overset{I}{Ag}\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\overset{IV}{C}\,O$.













